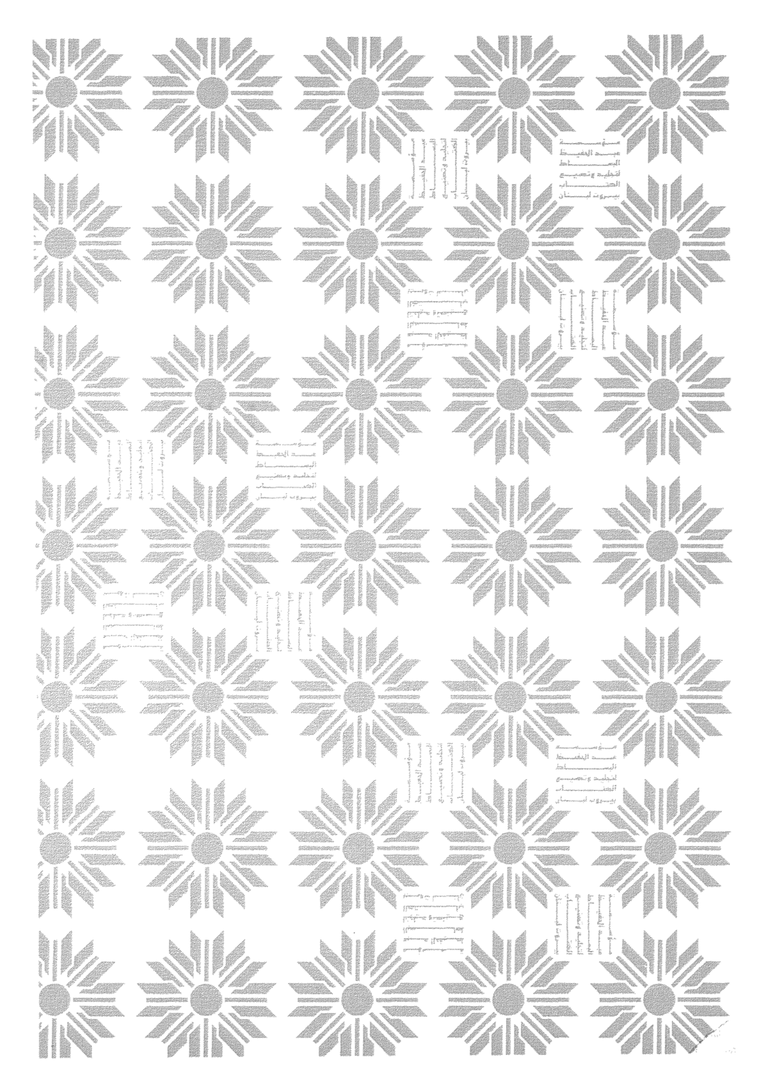
موسُوعة الكيمياء الشاملة

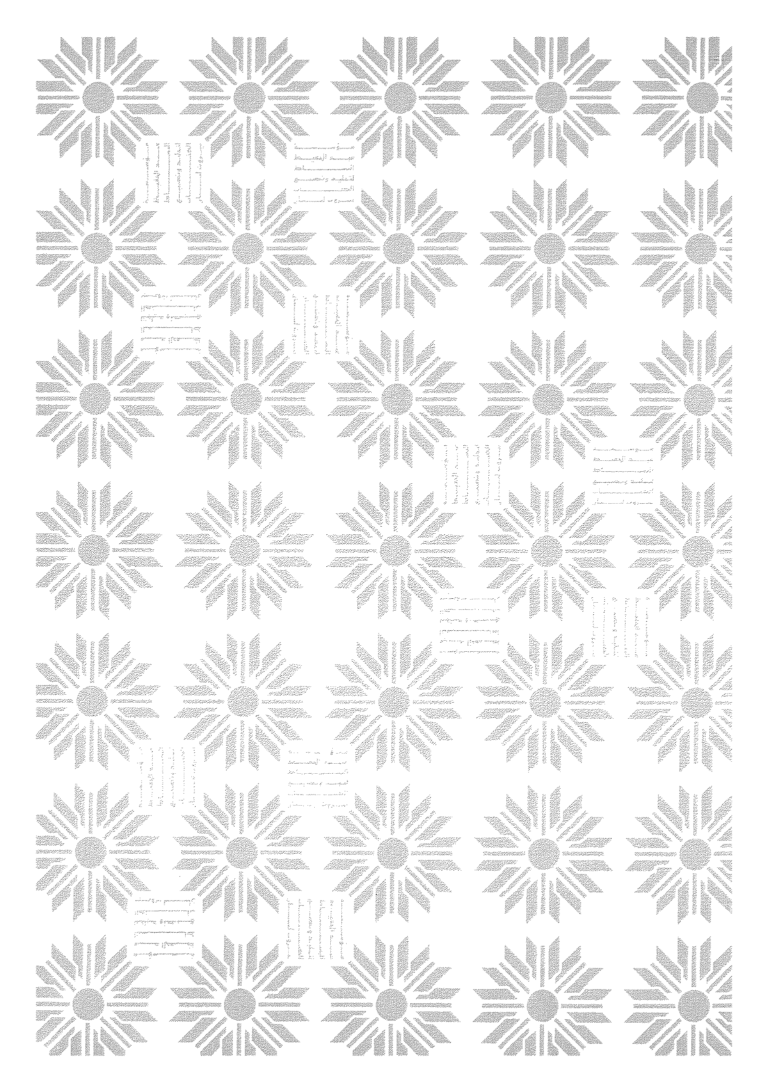
د. حسام خليل



الجزء الثاني




مؤسسة
عبد الحفيظ
البساط
لتجليد وتصنيع
الكتاب
بيروت لبنان



موسوعة

الكيمياء الشاملة

الجزء الثاني

تأليف

د. حسام خليل

دار أسامة للنشر والتوزيع

الأردن– عمان

الناشر

دار أسامة للنشر و التوزيع

الأردن- عمان

هاتف: ٥٦٥٨٢٥٣- فاكس: ٥٦٥٨٢٥٤ - تلفاكس: ٤٦٤٧٤٤٧

ص. ب: ١٤١٧٨١

٢٠٠٩م



الفصل الأول
الكيمياء النووية

الكيمياء النووية

النشاط الإشعاعي والتفاعلات النووية

الكيمياء النووية:

هو فرع من فروع الكيمياء يختص بدراسة مكونات النواة والتفاعلات النووية داخلها والتغيرات التي تصاحب النواة والتغيرات في الطاقة المصاحبة لهذه التغيرات.

النوية:

هي أي دقيقة موجودة داخل النواة (أي تطلق على كل نيوترون وبروتون موجود في النواة).

النظائر:

هي ذرات نفس العنصر لها نفس العدد الذري (أي متشابهة في خواصها الكيميائـــية) ولكنها تختلف في عدد الكتلة بسبب الاختلاف في عدد النيوترونات (n) (أي مختلفة في خواصها الفيزيائية).

فبعد اكتشاف النيوترون كأحد مكونات النواة وبعد معرفة أن كتلته تساوي كـــتلة البروتون تقريباً، تبين للعلماء (بعد أن توافرت طريقة عملية دقيقة لتعيين الكتل الذرية للعناصر باستخدام مطياف الكتلة) سبب اختلاف كتل ذرات العنصر الواحد فقد وجدوا أن لذرات العنصر الواحد عدداً ثابتاً من البروتونات، ولكنها قد تختلف في عدد النيوترونات فيها حيث أن الفرق بين كتلة ذرة وكتلة ذرة أخرى مـــن العنصر نفسه يساوي كتلة نيوترون واحد أو أكثر، فالكتلة الذرية لـــ ٦٩% من ذرات عنصر النحاس مثلاً هي ٦٢,٩٢٩٨ وحدة كتلة ذرية، والبقية (٣١%)

كتلته الذرية هي: ٦٤,٩٢٧٨ وحدة كتلة ذرية، وذرات العنصر الواحد التي تختلف عن بعضها في عدد النيوترونات في أنويتها ولا تختلف في عددها الذري سميت نظائر ذلك العنصر، فنظائر عنصر الكلور مثلاً هي:

$^{35}_{17}Cl$ ١٧ بروتوناً و ١٨ نيوتروناً، و $^{37}_{17}Cl$ ١٧ بروتوناً و ٢٠ نيوتروناً.

ولتمييز النظائر من بعضها بالرموز يسجل مع رمز العنصر العدد الذري والعدد الكتلي على النحو الآتي:

نظائر النحاس: $^{65}_{29}Cu$ $^{63}_{29}Cu$

إذ يمثل الرقم ٢٩ عدد البروتونات (وعدد الإلكترونات أيضاً)، ويمثل كل من الرقمين ٦٣ و ٦٥ العدد الكتلي، وهو مجموع أعداد البروتونات ويساوي هذا المجموع الكتلة الذرية مقربة إلى عدد صحيح، وللاختصار يكتفى أحياناً بتسجيل العدد الكتلي عند التحدث عن نظائر عنصر معين فمثلاً (^{12}C، ^{13}C، ^{14}C) تمثل نظائر الكربون، (^{1}H، ^{2}H، ^{3}H) تمثل نظائر الهيدروجين.

تفسير ظهور الأوزان الذرية للعناصر بكسور (أعداد غير صحيحة):

في التفاعلات الكيميائية الاعتيادية نكتفي باستعمال عدد الكتلة للعنصر مجرداً من الكسور وذلك لأن مثل هذه التفاعلات لا تتضمن تغيراً في تركيب النواة، أما في التفاعلات النووية ونظراً لأن التغير يمتد إلى النواة وأن هذه التفاعلات تتضمن تحول المادة إلى طاقة يجب حسابها بأعلى دقة ممكنة لغرض السيطرة على التفاعلات النووية، لذا يجب أن لا تهمل الكسور الناتجة عن وجود النظائر في حساب الوزن الذري المضبوط للعنصر، وهذا يعني ضرورة استعمال الوزن الذري المضبوط للعنصر بالتفاعلات النووية.

الوزن الذري المضبوط للعنصر =

كتلة النظير الأول × وفرته النسبية+ كتلة النظير الثاني× وفرته النسبية+

١٠٠

ويمكن حساب معدل الكتلة الذرية للنحاس مثلاً كالآتي:

الكتلة الذرية للنظير الأول × النسبة المئوية لوجوده

+

الكتلة الذرية للنظير الثاني × النسبة المئوية لوجوده

$$= \frac{٦٩ \times ٦٢,٩٣}{١٠٠} + \frac{٣١ \times ٦٤,٩٣}{١٠٠} = ٦٣,٥٥$$ وحدة كتلة ذرية

وتختلف نسب وجود النظائر للعنصر الواحد في الطبيعة.

الوفرة الطبيعية النسبية للنظير:

هـــي نسبة مقدار ما موجود من ذلك النظير إلى ما موجود من العنصر في كوكب الأرض. وهناك عناصر مثل الصوديوم والفسفور تكون الوفرة النسبية ١٠٠% لعدم وجود نظائر لها.

النويدة:

هـــي نواة النظير الواحد للعنصر، وتكون نويدات النظير الواحد متساوية بأعداد كتلها، أما نويدات العنصر الواحد فتختلف في أعداد كتلها.

أمثلة عن النظائر في الطبيعة:

١- الهيدروجين $^{1}_{1}H$ $^{2}_{1}H$ $^{3}_{1}H$

٢- الأوكسجين $^{17}_{8}O$ $^{18}_{8}O$ $^{16}_{8}O$

٣- اليورانيوم ثلاثة نظائر $^{234}_{92}U$ $^{238}_{92}U$ $^{235}_{92}U$

ويسمى النظير بعدد كتلته فنقول مثلاً يورانيوم ٢٣٨.

الوزن الذري للعنصر:

هـــو الوســـط الحســـابي الموزون لكل نظائره (وذلك لوجود الكثير من العناصر في الطبيعة على هيئة خليط لنظائرها الطبيعية).

كتلة النظير: تحسب بوحدة وحدة كتلة ذرية (وكذ) = ١,٦٦ × ١٠^-٢٤ غم.

مثال:

من المعلومات التالية احسب الوزن الذري المضبوط للهيدروجين.

اسم النظير	رمزه	كتلته	الوفرة الطبيعية النسبية
الهيدروجين (اعتيادي)	$_{1}^{1}H$	١,٠٠٧٨	%٩٩,٩٨٥
الهيدروجين الثقيل (الديتريوم)	$_{1}^{2}D$	٢,٠١٤١	%٠,٠٤٤
الهيدروجين المشبع (التريتوم)	$_{1}^{3}T$	٢,٩١٦٠	%٠,٠١

الوزن الذري المضبوط =

$$\frac{٢,٩١٦٠ \times ٠,٠١ + ٠,٠٤٤ \times ٢,٠١٤١ + ٩٩,٩٨٥ \times ١,٠٠٧٨}{١٠٠} = ١,٠٠٨ \text{ وكذ}$$

طاقة الارتباط النووية:

هي الطاقة الضرورية للتغلب على التنافر بين البروتونات الموجبة وللمحافظة على النويات سوية داخل النواة ضمن حجمها الصغير جداً جدا.
ويمكن حساب مقدار طاقة الارتباط النووية من معادلة آينشتاين:

طا = ك سض^٢

إن مقدار الطاقة التي تكافئ وحدة الكتلة الذرية (وكذ) = ٩,٣١ × ١٠^٨ إلكترون فولت.

إلكترون فولت:

وحدة الطاقة المستعملة في العلوم النووية وهي الطاقة التي يكتسبها إلكترون واحد عند اجتيازه مجالاً كهربائياً فرق جهده فولت واحد.

توضيح: إن الحسابات النظرية لكتلة ذرة نظير مستقر لا تساوي الحسابات العملية، أو أن الحسابات العملية أقل دائماً من الحسابات النظرية لكتلة ذرة النظير

وهذا يعني وجود فرق في الكتلة وهي ما يسمى بالكتلة المفقودة، والكتلة المفقودة تحولت إلى طاقة هي ما نسميها بطاقة الارتباط النووية.

مثال:

احسب طاقة الارتباط النووية (بالإلكترون فولت) في نواة الزئبق $^{200}_{80}Hg$، إذا علمت أن كتلة ذرته المحسوبة عملياً ١٩٩,٩٦٨٣ وكذ، والحساب النظري لكتلته ٢٠١,٦٦٥٨ وكذ.

الكتلة المفقودة لـ (٢٠٠نوية) = الحساب النظري – الحساب العملي (لكتلة الذرة)

= ٢٠١,٦٦٥٨ – ١٩٩,٩٦٨٣ = ١,٦٩٧٥ وكذ

" ما تفقده كل نوية من كتلتها = $\frac{\text{١,٦٩٧٥ وكذ}}{\text{٢٠٠ نوية}}$ = ٠,٠٠٨٤٩ وكذ/نوية

إن ما يكافئ (١ وكذ) من الطاقة هو ٩,٣١ × ١٠ ^٨^ إلكتون فولت ٠,٠٠٨٤٩ وكذ

س = $\frac{\text{٠,٠٠٨٤٩ وكذ / نوية × ٩,٣١ × ١٠}^{٨}\text{ إلكترون فولت}}{\text{١ وكذ}}$

س = ٧,٩ × ١٠ ^{٦} إلكترون فولت / نوية وهي طاقة الارتباط النووية لكل نوية.

ملاحظة: تزداد طاقة الارتباط النووية لكل نوية عنصر خفيف بازدياد عدد الكتلة (للعناصر الخفيفة) أما العناصر الأثقل من الأوكسجين فتكون القيمة متقاربة (٠,٠٠٨ وكذ) لأغلب النويدات.

أما الحديد فيمتلك الحد الأقصى لطاقة الارتباط (> ٠,٠٠٨) ثم تقل طاقة الارتباط بزيادة عدد الكتلة كما لليورانيوم.

النشاط الإشعاعي:

هو التحول التلقائي لنويدات النظائر غير المستقرة إلى نويدات نظائر جديدة مستقرة مع انبعاث إشعاعات مختلفة ذات طاقة عالية.

النظائر المستقرة:

هي النظائر التي تكون نويداتها ثابتة.

النظائر غير المستقرة:

هي النظائر التي تكون نويداتها غير ثابتة (أي ذات نشاط إشعاعي).
وهناك ثلاثة أنواع من الإشعاعات:

١- أشعة ألفا (α):

هي دقائق موجبة الشحنة وكل دقيقة منها عبارة عن نواة النظير (هليوم ٤) المتكونة من بروتونين ونيوترونين، أي أن شحنة دقيقة ألفا تساوي شحنتين موجبتين $^{4}_{2}He^{2+}$ ، وكتلتها تساوي أربع وحدات كتلة ذرية تقريباً (عددها الكتلي ٤).

٢- أشعة بيتا (β):

هي سيل من الإلكترونات سالبة الشحنة ويرمز لها $^{0}_{-1}e$ تنبعث من داخل النويدة حيث العدد الكتلي للإلكترون قيمة مهملة = (صفر) لأن كتلته مقارنة بكتلة النويات (n, P) صغيرة جداً يمكن اعتبارها صفراً العدد الذري (−١) أي أن شحنتها − ١ (وحدة شحنة سالبة).

٣- أشعة غاما (γ):

أشعة كهرومغناطيسية عديمة الشحنة شبيهة بموجات الضوء وبطول موجة قصير جداً وطاقة عالية. وعند إمرار أشعة α، β، γ في مجال كهربائي فإن:

١- أشعة ألفا α تنحرف مقتربة من اللوح السالب (لأنها موجبة الشحنة) وكتلتها كبيرة.

٢- أشعة بيتا β تنحرف انحرافاً كبيراً من اللوح الموجب (لأنها سالبة الشحنة) كتلتها صغيرة.

٣- أشعة غاما γ لا تنحرف في المجال الكهربائي (لأنها عديمة الشحنة).

التفاعلات النووية:

يتعلق التفاعل الكيميائي بإلكترونات الذرة أي إن نواة العنصر لا تمس في أثناء التفاعل الكيميائي، أما إذا حدثت تغيرات في النواة (زيادة أو نقصان في عدد البروتونات أو النيوترونات) أدت إلى تحولها من نويدة إلى أخرى فأن هذا التغير يدعى تفاعل نووي.

أنواع التفاعلات النووية:

١- التحلل النووي التلقائي (النشاط الإشعاعي الطبيعي)

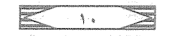
وفيه تتحول النواة (الأم) نتيجة لنشاطها الإشعاعي إلى (نواة) وليدة أخف قليلاً وأثبت كثيراً من النواة الأم، ويصاحب ذلك انبعاث أشعة ألفا α أو بيتا β أو غاما γ، بمعنى أن الانحلال الإشعاعي هو تحول نويدات غير مستقرة إلى نويدات مستقرة بطاقة أوطأ، وأن الإشعاع المنبعث يحمل الطاقة الفائضة.

ومن العناصر الأولى التي اكتشفت فيها ظاهرة النشاط الإشعاعي عنصر اليورانيوم ($^{238}_{92}U$)، فقد لاحظ العلماء أنه يشع جسيمات ألفا ويقود هذا الإشعاع إلى تكوين عنصر مشع آخر هو الثوريوم ($^{234}_{90}Th$) الذي بدوره يطلق إشعاع بيتا مع إشعاع غاما ويتحول إلى عنصر البروتاكتينيوم ($^{234}_{91}Pa$) وهكذا تتواصل التحولات إلى أن ينتج عنصر الرصاص ($^{206}_{82}Pb$) غير المشع الذي تكون أنوية ذراته مستقرة.

المعادلات النووية:

تمثل التفاعلات النووية بمعادلات نووية موزونة مشابهة للمعادلات تسمى المعادلات النووية، ويراعى في موازنتها تساوي الشحنات وتساوي الأعداد الكتلية في طرفي المعادلة ومثال ذلك:

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$



$${}^{234}_{90}Th \longrightarrow {}^{0}_{1}e \quad {}^{234}_{91}Pa +$$

ففي المعادلة الأولى عدد وحدات الكتلة (العدد الكتلي) في الطرف الأيسر (٢٣٨) يساوي العدد الكتلي في الطرف الأيمن (٤ + ٢٣٤) ومقدار الشحنة الموجبة في النواة في الطرف الأيسر (٩٢ وحدة) يساوي مجموع شحنات الأنوية الناتجة في الطرف الأيمن (٢ + ٩٠).

وفي المعادلة الثانية يوازن الطرف الأيسر (٢٣٤ وحدة كتلة، ٩٠ وحدة شحنة موجبة) الطرف الأيمن (٠ + ٢٣٤ وحدة كتلة، -١ + ٩١ وحدة شحنة موجبة).

وفي المعادلة النووية يجب ملاحظة ما يلي:

١- مجموع أعداد الكتل على جانبي المعادلة يكون متساوياً.

٢- مجموع الأعداد الذرية على جانبي المعادلة يكون متساوياً.

٣- تكتب الجسيمات القاصفة (في جهة اليسار) من المعادلة (المتفاعلات) والجسيمات المنبعثة (الناتجة) تكتب في جهة اليمين من المعادلة.

٤- المجموع الجبري للشحنات قبل التفاعل = المجموع الجبري للشحنات بعد التفاعل.

الجسيمات القاصفة أو الناتجة (مفاتيح المعادلات النووية):

إلكترون ${}^{0}_{-1}e$	ألفا α $({}^{4}_{2}He)$
النيوترون ${}^{1}_{0}n$	بيتا β $({}^{0}_{-1}e)$
بروتون ${}^{1}_{1}P$	غاما γ $({}^{0}_{0}\gamma)$
هيدروجين اعتيادي ${}^{1}_{1}H$	
ديتريوم ${}^{2}_{1}H$	
تريتيوم ${}^{3}_{1}H$	

أمـــا العناصر المعروفة الأخرى فنعوض عنها برموزها الاعتيادية وعند التعويض عن رمز عنصر مجهول نرمز له ${}^{A}_{Z}X$

التفاعل النووي غير التلقائي:

هـــو التفاعل الذي يحصل عند قذف النواة بنيوترون أو بنواة أخرى فبعد أن عرف العلماء الجسيمات التي تنتج من أنوية عناصر غير مستقرة كجسيمات ألفـــا وبيتا والبروتونات والنيوترونات استخدموها قذائف تسلط على أنوية ذرات مســـتقرة فـــتحولها إلى أنوية غير مستقرة، فتتحلل الأنوية وتعطي أشعة نووية وذرات جديدة، فكأن القذيفة تندمج مع النواة المقذوفة وتحولها إلى نواة مشعة.

ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات تلك التي استخدمها شادويك لاكتشاف النيوترون ودراسة خصائصه، فقد قام بقذف ذرات البيريليوم بجسيمات ألفا، ونتج من ذلك نيوترونات ذات طاقة عالية وقدرة كبيرة على اختراق الأجسام:

$${}^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{12}_{6}C$$ (قذف نواة بنواة)

وقصف نويدة نظير الكلور ٣٥ بنيوترون ${}^{1}n$. فتتكون نويدة الهيدروجين H^{+} (بروتون) ونويدة كبريت ${}^{35}_{16}S$

$${}^{1}_{0}n + {}^{35}_{17}Cl \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{35}_{16}S$$ (قذف نواة بنيوترون)

وقد تمكن العلماء من استخدام هذا النوع من التفاعلات النووية لتحضير عناصـــر ثقـــيلة من عناصر أخف منها وخاصة تحضير نظائر جديدة معروفة، فالألمنيوم ${}^{٢٧}_{١٣}Al$ تم تحويله إلى نظير للفسفور ${}^{30}_{15}P$.

$${}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{27}_{13}Al$$

وقـــد أعلـــن مؤخـــراً عن إنتاج عنصرين جديدين عن طريق الاندماج الـــنووي لذرتين، حيث تمكن فريق من العلماء الألمان من اكتشاف ثلاث ذرات من عنصر عدده الذري ١١٠ عندما قذف نظير الرصاص (نظير ${}^{208}_{82}Pb$) بذرات من نظير النيكل (${}^{62}_{28}Ni$) لمدة يومين.

$$^{208}_{82}Pb + ^{62}_{28}Ni \longrightarrow ^{269}_{110}\text{(عنصر جديد)} + ^{1}_{0}n$$

كما اكتشف الفريق ذاته ثلاث ذرات من عنصر آخر جديد عدده الذري ١١١ عندما قذف عنصر البزموث ($^{209}_{83}Bi$) بذرات من نظير النيكل ($^{62}_{28}Ni$) لعدة أيام.

$$^{209}_{83}Bi + ^{62}_{28}Ni \longrightarrow ^{272}_{111}\text{(عنصر جديد)} + ^{1}_{0}n$$

ألا أن ذرات العنصرين كانت غير مستقرة وتحللت إلى ذرات أخرى بإطلاق أشعة ألفا.

الانحلال الإشعاعي:

أنواع الإشعاعات التي تصاحب مختلف أنواع التحولات النووية:

١ - انبعاث أشعة (β) انبعاث إلكترونات:

في التحلل التلقائي الباعث لأشعة (β) يتحول أحد نيوترونات النواة إلى بروتون وإلكترون:

$$^{1}_{0}n \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{1}_{1}P$$

ويصاحب هذا التحول طاقة سببها النقص الحاصل في الكتلة نتيجة التفاعل.

مثال:

التحول النووي للنظير كربون ١٤

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{14}_{7}N$$

إن انبعاث أشعة بيتا السالبة يؤدي إلى زيادة العدد الذري بمقدار واحد ويبقى عدد الكتلة ثابت (تتحول نواة الكربون والإلكتروناتها (٦) إلى أيون النتروجين الموجب ويحتوي على ستة إلكترونات أما الإلكترون السابع فيظهر على هيئة دقيقة أشعة بيتا السالبة).

٢-انبعاث أشعة ألفا (α):

تنبعث من النويدات ذات عدد كتلة أكبر من ٢٠٠ وعددها الذري > ٧٩ ويصاحبه طاقة عالية.

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{218}_{84}Po$$

حيث يكون العدد الذري للنويدة الناتجة أقل من العدد الذري للنويدة المتفاعلة بوحدتين وينقص عدد الكتلة أربع وحدات.

٣-انبعاث أشعة غاما (γ):

تنبعث هذه الأشعة من معظم النويدات التي تنحل بأشعة ألفا.

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{0}_{0}\gamma + {}^{4}_{2}He + {}^{234}_{90}Th$$

الخلاصة:

التغيرات الحاصلة في العنصر المشع عند انبعاث أشعة α، β، γ:

نفرض أن العنصر المشع هو X ، العدد الذري Z، وعدد الكتلة A، والعنصر الناتج Y عندما يكون الانحلال الإشعاعي للعنصر (X).

١- مصحوب بانبعاث أشعة ألفا (التحول إلى عنصر جديد):

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow (\alpha)\ {}^{4}_{2}He + {}^{A-4}_{Z-2}Y$$

٢-عندما يكون مصحوباً بانبعاث أشعة بيتا (التحول إلى عنصر جديد):

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow (\beta)\ {}^{0}_{-1}e + {}^{A}_{Z-1}Y$$

٣- انبعاث أشعة غاما يبقى العنصر نفسه، أي أن العنصر Y هو نفسه العنصر X ولكن يختلف عنه بمقدار الطاقة.

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{0}_{0}\gamma + {}^{A}_{Z}Y$$

وعند انبعاث أشعة بيتا فإن النويدة الناتجة عددها الذري أكبر من النويدة المتحللة وعدد الكتلة للنويدة الناتجة مساوية إلى عدد الكتلة للنويدة المتحللة لأن

أحد النيوترونات للنويدة المتحللة ينحل إلى بروتون وإلكترون.

$$^{1}_{0}n \longrightarrow \; ^{0}_{-1}e + \, ^{1}_{1}P$$

فالبروتون الناتج يضاف إلى العدد الذري بحيث يزداد بمقدار واحد.

سرعة الانحلال:

معــدل ســرعة الــتفاعل أو معدل التفاعل أو الانحلال (عدد النويدات المتفاعلة) في وحدة الزمن يتناسب مع عدد النويدات المتبقية.

عمــر النصف: هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف ما موجود أصلاً من نويدات المادة المشعة، وهو ثابت فيزيائي مميز لكل نويدة مشعة أي مقدار ثابت لا يعتمد على عدد النويدات.

أوان عمــر النصـــف: الفــترة الزمنية التي تخسر خلالها المادة المشعة نصف نشاطها الإشعاعي أو الفترة الزمنية التي تتحلل بها نصف مقدار المادة المشعة.

ويـــتراوح عمــر النصـــف للنويدات المشعة بين اجزاء الثانية وملايين السنين، مثل:

$$^{238}_{92}U \longrightarrow \, ^{4}_{2}He + \, ^{234}_{90}Th$$ ن = ٤,٥ × ١٠ ^٩^ سنة.،

$$^{207}_{84}Po \longrightarrow \, ^{4}_{2}He + \, ^{203}_{84}Pb$$ ن = ٥,٧ ساعة.

$$^{216}_{85}Al \longrightarrow \, ^{4}_{2}He + \, ^{212}_{83}Bi$$ ن = ٣ × ١٠ ^-٤^ ثا.

ويمكن حساب عمر النصف لأي نويدة بتطبيق العلاقة الرياضية التالية:

$$\text{عمر النصف (الأول)} = \frac{\text{الزمن الكلي}}{\text{عدد التحولات (أعمار النصف)}}$$

مثال:

احسب عمر النصف نظير الكاربون $^{14}_{6}C$ إذا علمت أن ١٦ ملغم منه يتحول إلى ٠,٥ ملغم في زمن مقداره (٢٧٨٥٠) سنة.

عمر النصف الأول = $\frac{\text{الزمن الكلي}}{\text{عدد التحولات}}$ = $\frac{٢٧٨}{٥٠}$ = ٥٥٧٠ سنة

عمر النصف	الزمن	مقدار المادة
ن	صفر	١٦ ملغم
١ ن	٥٥٧٠	٨
٢ ن	١١١٤٠	٤
٣ ن	١٦٧١٠	٢
٤ ن	٢٢٢٨٠	١
٥ ن	٢٧٨٥٠	٠,٥

الاستقرار النووي:

تصنف النويدات إلى صنفين هما:

أ- النويدات المشعة: وهي النويدات التي تكون غير مستقرة وتنحل ذاتياً وبصورة تلقائية.

ب- النويدات المستقرة: وهي النويدات التي لا تنبعث منها إشعاعات نووية بصورة تلقائية.

وأن الغالبية العظمى من النويدات المستقرة تتكون من عدد زوجي من البروتونات أو النيوترونات أو من كليهما حيث وجودها على هيئة أزواج في النواة يجعل البنية للنواة أشبه بالبنية الإلكترونية للذرة، وأن وجود مجاميع معينة من النويات بهيئة أزواج في حالة حركة مغايرة لبعضها البعض يؤدي إلى زيادة التجاذب بينها والوصول إلى حالة أكثر استقراراً.

وقد وجد بأن النويدات تكون مستقرة وتوجد بوفرة عالية في الطبيعة إذا كان العدد الذري أو عدد الكتلة يساوي الأرقام (٢، ٨، ٢٠، ٢٨، ٥٠، ٨٢، ١٢٦)، كما وجد بأن عدد النيوترونات في النويدة المستقرة (عدا الهيدروجين والهليوم) هو دائماً أكبر من عدد البروتونات فيها، وهذه الزيادة في عدد

النيوترونات عن عدد البروتونات تقود إلى زيادة استقرار النويدة لأن النيوترونات تعمل على ربط النويات ببعضها وللتغلب على تنافر الشحنات الموجبة للبروتونات.

الانشطار النووي:

هو تفاعل يحدث نتيجة ارتطام نيوترونات بطيئة بنواة ثقيلة (نظير له عدد كتلة كبير)، ويؤدي إلى تكوين نواتين لعنصرين من وسط الجدول الدوري وانطلاق عدد من النيوترونات.

وقد شاع استخدام قذائف النيوترونات الناتجة من بعض التفاعلات النووية بسبب قدرتها على اختراق الأجسام، فهي جسيمات غير مشحونة ولا تتأثر بشحنة النواة أو الإلكترونات، مما يسهل وصولها إلى النواة، ويمكن أن تندمج فيها مما يؤدي إلى عدم استقرارها وبالتالي انشطارها.

قام العلماء بتسليط نيوترونات على أنوية ذرات نظير اليورانيوم $^{٢٣٥}_{٩٢}U$ واكتشفوا أن ذرة اليورانيوم تنشطر إلى جزأين وينتج من ذلك ثلاثة نيوترونات وكمية هائلة من الطاقة كما في المعادلة النووية الآتية:

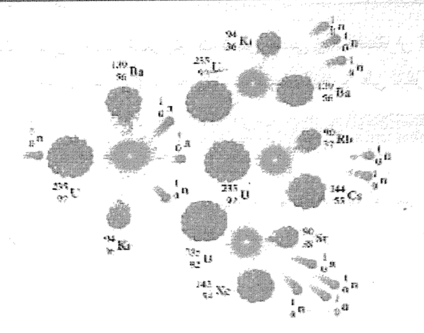
$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{137}_{52}Te + ^{1}_{0}n\ ٢ + ^{97}_{40}Zr$$

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{1}_{0}n\ ٣ + ^{91}_{36}Kr + ^{142}_{56}Ba$$

التفاعل المتسلسل المتشعب:

هو سلسلة من التفاعلات الانشطارية النووية المصحوبة بطاقة متزايدة مع كل خطوة انشطارية والذي يتضاعف من خطوة إلى أخرى، وفي المثال أعلاه فإن كل من النيوترونات الثلاثة التي تنتج قادر على أن يكرر التفاعل نفسه مع ذرة يورانيوم أخرى منتجاً طاقة كبيرة وثلاثة نيوترونات جديدة يعمل كل منها على تكرار التفاعل، وهذا ما يعرف بالتفاعل المتسلسل الذي يؤدي إلى أعداد هائلة من الانشطارات.





وتنتج طاقة متزايدة بشكل سريع جداً تتجاوز كل التصورات في وقت قصير، وإن ترك التفاعل بدون سيطرة سيؤدي إلى انفجار هائل كما في القنبلة الذرية.

وقد استرعى هذا الاكتشاف اهتمام العسكريين في أثناء الحرب العالمية الثانية فجندوا جهود العلماء لصنع القنبلة الذرية.

وبعد أن اكتشفت آثار التفجيرات النووية اتجهت الجهود إلى تطوير طرق للتحكم في سرعة تفاعل الانشطار النووي وذلك للسيطرة على الطاقة الناتجة واستخدامها في خدمة الإنسان.

ويحدث تضاعف التفاعل المتسلسل المتشعب عند وجود (كتلة حرجة) للمادة والتي تعرف بأنها (أصغر مقدار من كتلة المادة الانشطارية الواجب توفرها للمحافظة على تقدم التفاعل)، وبدون هذا المقدار فإن النيوترونات الناتجة ستهرب بدون أن تسبب انشطاراً لأن الكتلة الصغيرة لا تنتج عدداً كافياً من النيوترونات.

المفاعلات النووية:

هي أجهزة خاصة يتم السيطرة فيها على التفاعل الانشطاري حيث تسمح

هـذه المفاعلات للتفاعل النووي بالاستمرار دون أن يقود إلى انفجار، ويتم ذلك عن طريق:

- تقلـيل سرعة النيوترونات الثانوية باستخدام مواد مهدئة كالكرافيت أو الماء الثقيل.
- التحكم في عدد النيوترونات الثانوية باستخدام مواد تمتص النيوترونات الزائدة مثل الكاديميوم والبورون والتي تسمى مواد منظمة.
- الـتحكم فـي درجات الحرارة الناتجة باستخدام مواد مبردة مثل الماء وغاز CO_2 تحت ضغط عال.

وتصنف المفاعلات النووية حسب نوع المادة المهدئة إلى:

أ- المفاعل ذي المهدئ الكرافيتي.

ب- المفاعل ذي الماء الثقيل.

ويتركب المفاعل ذي المهدئ الكرافيتي من:

١- قلب المفاعل:

يتكون من الكرافيت النقي الذي يقوم بخفض سرعة النيوترونات المنبعثة من التفاعل لكي يتم التقاطها من قبل نويدات النظير الانشطاري بسهولة.

٢- الوقود النووي:

ويتكون من يورانيوم طبيعي ٢٣٨ المطعم بـ ٠,٧% باليورانيوم ٢٣٥ وهو النظير الانشطاري.

٣- المواد المنظمة:

تـتكون مـن قضبان من الكاديميوم أو البورون لها القابلية الكبيرة على امتصاص النيوترونات للسيطرة على التفاعل، حيث يتم التحكم بسيل النيوترونات بحيـث يحافظ عليه بالمقدار اللازم لاستمرار التفاعل الانشطاري دون حصول تسخين شديد للمواد المصنع منها المفاعل.

٤- مواد مبردة:

مثل منصهر الصوديوم أو الماء تحت ضغط عال.

٥- السياج الواقي:

يـــتكون مـــن طبقة سميكة من الرصاص (ربع متر) يحيط بها جدار من الخرسانة المسلحة (بسمك ٣ م) لسلامة العاملين من خطر الإشعاع.

ويـــتم إيقـــاف المفاعل بإدخال قضبان السيطرة إلى قلب المفاعل بحيث ينخفض السيل النيوتروني إلى المستوى الذي يتوقف عنده التفاعل.

استخدامات المفاعلات النووية:

١- توليد الطاقة الكهربائية.

٢- إنتاج النظائر المشعة.

٣- إزالة ملوحة مياه البحر.

٤- إنتاج البلوتونيوم المستخدم في صناعة القنبلة الذرية.

٥- فحص واختبار المواد في مجال الطب والزراعة والصناعة.

الاندماج النووي:

هو تفاعل نووي ناتج عن اندماج النوى الخفيفة بعضها مع البعض الآخر في درجات حرارة عالية تزيد على مليون درجة مئوية.

ويشمل هذا التفاعل اندماج نواتين خفيفتين لإنتاج نواة أكبر، ومثال ذلك اندمـــاج ذرات نظائر الهيدروجين لإعطاء ذرات هليوم وكمية هائلة من الطاقة، ويعـــتقد أن مثل هذا التفاعل هو المسؤول عن الطاقة المنبعثة من الشمس وباقي النجوم بشكل مستمر إذ تشير الدراسات إلى أن الشمس تتكون بشكل رئيسي من الهيدروجيـــن والهلـــيوم ووجود درجات الحرارة العالية اللازمة لهذا الاندماج، ويمثل تفاعل اندماج الهيدروجين بالمعادلة النووية الآتية:

$$^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{4}_{2}He + \text{طاقة}$$

حيث يصحب عملية الاندماج انبعاث طاقة هائلة ولكن التفاعل لا يبدأ إلا إذا زود بطاقـــة عالـــية وذلك للتغلب على التنافر الشديد بين أنوية الذرات التي ســتندمج، وتقـــدر درجـــة الحـــرارة اللازمة لبدء التفاعل بـــ ٤٠ مليون درجة سلسيوس، ومثل هذه الحرارة لا يتوصل إليها إلا من تفاعل انشطار نووي، لذلك من الصعب السيطرة على الاندماج النووي أو استغلاله للأغراض السلمية لأن تفـــاعل الاندمـــاج يحتاج إلى تفاعل انشطار لكي يمكنه من الحدوث، وصعوبة الحصـــول على درجات الحرارة العالية جداً اللازمة للاندماج وصعوبة السيطرة على الحرارة التي تتولد نتيجة هذا الاندماج.

طريقة قياس الإشعاع:

يتم الاستدلال أو الكشف على وجود النشاط الإشعاعي بعدة طرق:

١- **عداد كايكر:**

هـــو جهـــاز كهربائـــي حساس يشير إلى النشاط الإشعاعي الصادر من المواد المشعة حيث تسبب المادة المشعة تأين الغاز الموجود في الجزء الحساس مـــن هذا الجهاز ويسبب التأين نبضات كهربائية تدير عداداً رقمياً أو تولد صوتاً متقطعاً يشير إلى النشاط الإشعاعي للمادة المشعة.

٢- **قلم باج:**

هـــو عـــبارة عـــن شـــريحة من البلاستك مغطاة بمادة بروميد الفضة ومحفوظة في علبة خاصة، حيث تعلق في المكان الذي يوجد فيه نشاط إشعاعي وتقاس كمية الإشعاع من شدة تأثر هذه الشريحة بالمواد المشعة.

كيف يتولد الإشعاع الذري النووي:

١- نتـــيجة انـــتقال النواة المتهيجة لعنصر مشع إلى نواة لنفس العنصر وبمستوى طاقة أوطأ ليصبح أكثر استقراراً حيث تنبعث أشعة غاما أو أشعة نيوترونية.

٢- نتـــيجة تحول نواة العنصر المشع إلى نواة عنصر جديد وبمستوى طاقة أوطأ مع انبعاث أشعة بيتا وألفا وغاما.

٣- نتيجة حدوث انشطار نووي تلقائي أو غير تلقائي (القنبلة الذرية).

٤- نتيجة حصول اندماج نووي (قنبلة هيدروجينية).

التغيرات التي يسببها الإشعاع:

١- تأثير أشعة ألفا على الأوكسجين:

يـــؤدي اصطدام أشعة ألفا بالأوكسجين إلى دخول الأوكسجين سلسلة من الـــتفاعلات حيث يفقد خاصيته الأساسية لإدامة الحياة بالإضافة إلى تكون غاز الأوزون (O_3) الـــذي يعتبر مادة مؤكسدة قوية تؤدي إلى أضرار خطيرة على الكائنات الحية.

$$O_2 \xrightarrow{\text{مشع}} O_2^*$$

$$O_2 + O_2^* \longrightarrow O^\bullet + O_3$$

$$O_2 + O^\bullet \longrightarrow O_3$$

٢- تأثير أشعة ألفا على غاز CO_2:

يؤدي اصطدام أشعة ألفا بـــ CO2 إلى دخوله في سلسلة من التفاعلات تـــؤدي إلى فقدانه ذرتي أوكسجين من جزيئتيه وتحوله إلى كربون مع تولد غاز CO (أحادي أوكسيد الكربون) السام.

$$CO_2 \longrightarrow O^\bullet + CO_2$$

$$CO_2 \longrightarrow O_2 + C$$

$$O^\bullet + O^\bullet \longrightarrow O_2$$

٣- تأثير أشعة ألفا على الماء:

عند تعرض الماء لأشعة ألفا أو أشعة نيوترونية فإنه سوف يعاني سلسلة

من التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين عدة نتائج من أهمها:

$H^{\bullet}$ ، $OH^{\bullet}$ ، H_2O_2 وهذا يسبب اختلال التفاعلات داخل جسم الكائن الحي.

٤- تأثير الإشعاع على هيموغلوبين الدم:

يســبب الإشعاع تأكسد أيون الحديدوز ويحوله إلى أيون الحديديك وهذا يجعل الدم عاجزاً عن نقل الأوكسجين وغاز CO_2 مما يؤدي إلى توقف التبادل الغازي.

الظواهر التي ترافق انفجار القنبلة الذرية:

١- ظاهرة موجة العصف:

وهــي موجــة ســريعة متغيرة الضغط تؤدي إلى حدوث تمدد كبير في الهواء وتغير مفاجئ في درجات الحرارة.

٢- ارتفاع درجة الحرارة:

ترتفع درجة الحرارة إلى عدة ملايين من الدرجات المئوية في أول ثانية ثم تنخفض إلى عدة آلاف من الدرجات.

٣- الضوء:

وتبلغ شدته (١٥٠) مرة بقدر أشعة ضوء الشمس.

الإشعاعات التي ترافق الانفجار النووي:

١- أشعة ألفا.

٢- أشعة بيتا (مدياتها قصيرة).

٣- أشعة غاما (مداها ٦,٥ كيلومتر).

٤- الإشعاع المتأخر أو المتخلف الذي يتولد من تأثير درجات الحرارة العالية وتحفيزها لذرات العناصر المتولدة في منطقة الانفجار.

الجرعة الإشعاعية:

هــي كمية الإشعاع القصوى التي يسمح للتعرض لها عبر فترة زمنية، وأهم وحداتها الراد والكراي.

تطبيقات واستخدامات للعناصر المشعة:

تتجه استخدامات العناصر المشعة نحو ثلاثة مجالات رئيسة هي:

١- إنتاج الطاقة الحرارية:

بعد أن تمكن العلماء من التحكم بعدد النيوترونات الناتجة من الانشطار النووي أصبح بالإمكان التحكم بالتفاعل وبالطاقة الناتجة، وقد تم ذلك باستخدام قضبان مصنوعة من عنصر له القدرة على امتصاص النيوترونات كعنصر البورون، وتستخدم الطاقة الحرارية الناتجة في توليد الكهرباء وتقطير الماء وتسيير السفن.

٢- المجال الطبي:

تصدر بعض العناصر المشعة مثل نظير الكوبالت $^{60}_{27}Co$ أشعة غاما (γ)، وهي أمواج كهرومغناطيسية ذات طاقة عالية جداً قادرة على اختراق الأجسام، وتسبب تلف الأجسام الحية التي تصيبها، لذلك فإنها تستخدم في المجال الطبي للقضاء على الخلايا السرطانية، وهنالك مجالات طبية أخرى لاستخدام أشعة (γ) مثل التصوير الدماغي.

ويسبب تعرض الأجسام السليمة لكميات كبيرة من أشعة غاما(γ) تشوهاً في الخلايا الحية ويصيبها بالسرطان، إذ تؤثر في جزيئات الأحماض النووية مثل: حامض (DNA) الموجودة في أنوية الخلايا.

٣- استعمال النظائر المشعة في تقدير الأعمار:

تتميز النظائر المشعة بسهولة الكشف عنها واقتفاء أثرها لأنها تصدر إشعاعات يمكن التقاطها وتقدير كميتها بواسطة أجهزة سهلة الاستخدام مثل جهاز عداد كايكر، وقد استخدمت النظائر المشعة الطبيعية في تقدير الأعمار الطويلة للأشياء مثل:

أ- تقدير عمر الصخور:

تحـتوي بعـض الصخور في القشرة الأرضية على عنصر اليورانيوم (U^{238}) وهـذا العنصـر يتحلل ذاتياً حتى يعطي في النهاية عنصر الرصاص، ويسـتغرق تحلل كمية معينة من هذا العنصر زمناً طويلاً، ويمكن استخدام نسبة اليورانـيوم إلى الرصاص مقياساً للفترة الزمنية التي مرت على تشكل الصخور المحـتوية على اليورانيوم حيث تكون نسبة الرصاص في اليورانيوم صفراً في بدايـة تشـكل الصـخور وبعـد مرور ما يقارب ٥ × ١٠ ^٩^ سنة تكون نسبة الرصاص ٥٠%، أي أن نصف كمية اليورانيوم التي كانت في البداية قد تحولت إلى الرصاص بعد مرور هذه الفترة الزمنية.

وبهذه الطريقة تمكن العلماء من حساب عمر أقدم صخور الكرة الأرضية ومقداره ٣,٩ × ١٠ ^٩^ سنة تقريباً.

ب- التاريخ الكربوني:

يستخدم لمعرفة عمر الأشياء التي كانت حية في يوم ما كالخشب والعظام وذلـك بقياس نسبة نظير الكربون (C^{14}) المشع إلى نظير الكربون غير المشع (C^{12}) (إذ أن الكربون يدخل إلى الكائنات الحية عن طريق ثاني أكسيد الكربون (Co_2) الـذي يبنـي مـنه النبات المواد الكربوهيدراتية التي يستهلكها الحيوان والإنسان).

وتكـون نسبة الكربون المشع (C^{14}) في ثاني أوكسيد الكربون الموجود فـي الجو إلى الكربون غير المشع (C^{12}) مقداراً ثابتاً، ويتكون الكربون المشع (C^{14}) مـن اصطدام ذرات النيتروجين بالنيوترونات في الأشعة الكونية ولكنه يـتحلل مـرة ثانـية معطياً نيتروجين وأشعة بيتا (β)، وما دام الكائن حياً فإن (C^{14}) يدخل إلى جسمه ويخرج منه فتبقى نسبته ثابتة، وبمجرد موت الكائن فإن

(C^{14}) لا يدخـــل إلى جسمه بل يبدأ ما موجود فيه بالتحلل بالإشعاع، وتتناقص كميـــته مـــع الزمن ويستغرق هذا التحلل زمناً طويلاً إذ أن تحلل نصف الكمية الموجــودة يستغرق مدة ٥٧٧٠ سنة، وهكذا يمكن تقدير الزمن الذي مضى على موت الكائن سواء أكان نباتاً أم حيواناً.



الفصل الثاني
التوازن الأيوني

التوازن الأيوني

المواد الالكتروليتية:

هـــي المــــواد التــــي تكون منصهراتها أو محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائـــي بســـبب تأيـــنها (تفككها) كالمركبات الأيونية أو المركبات التساهمية المستقطبة، مثل:

$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

$$HCl_{(g)} \longrightarrow H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

المواد غير الالكتروليتية:

هـــي المواد التي تكون منصهراتها غير موصلة للتيار الكهربائي (بسبب عـــدم تأيـــنها) ولكن محاليلها المائية تكون رديئة التوصيل للتيار الكهربائي لأن المـــاء الكتروليـــت ضعيف جداً، ورديء التوصيل للتيار الكهربائي كالمركبات التساهمية.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)}$$

أنواع الالكتروليات:

١- الالكترونات القوية ($\longrightarrow$):

وهي الالكتروليتات جيدة التوصيل للتيار الكهربائي والتي يكاد أن يكون تأينها تاماً (تتأين بصورة كاملة). مثل:

$$NaOH_{(s)} \longrightarrow Na^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$$

٢- الالكتروليتات الضعيفة ($\rightleftharpoons$):

وهي الالكتروليتات ضعيفة التوصيل للتيار الكهربائي والتي يكون تأينها

غير تام (تتأين بصورة جزئية). مثل:

$$HF_{(g)} \rightleftharpoons H^{+}_{(aq)} + F^{-}_{(aq)}$$

الحوامض والقواعد:

حظيت الحوامض والقواعد منذ فترة طويلة بالاهتمام والدراسة، حيث شهد تاريخ الكيمياء تطوراً لنظرية الحامض والقاعدة.

وفي البداية لا بد لنا من التذكير بالصفات العامة للحوامض والقواعد:

الصفات العامة للحوامض	الصفات العامة للقواعد
١- محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائي. ٢- ذات طعم حامضي. ٣- تغيّر لون عباد الشمس إلى اللون الأحمر. ٤-تتفاعل مع بعض الفلزات Zn وينطلق غاز H_2	١- محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائي. ٢- ذات طعم مُرّ وملمس إنزلاقي. ٣- تغيّر لون عباد الشمس إلى اللون الأزرق.
٥- تتفاعل الحوامض مع القواعد مُنتجة ملحاً وماءً.	

ويمكننا تفسير اختلاف شـدّة التوصيل الكهربائي لمحاليل حوامض مختلفة النوع، وتفسير اختلاف شـدّة التوصيل الكهربائي لمحاليل قواعد مختلفة النوع كالآتي:

كلما ازدادت شدة التوصيل الكهربائي لمحلول الحامض أو القاعدة فذلك يعني الازدياد في درجة التأيّن لذلك الحامض أو القاعدة، وكلما ازدادت درجة تأيّن الحامض أو القاعدة كلما ازدادت قوته.

الحوامض القوية:

١-حامض الهيدوكلوريك HCl

٢- حامض الهيدروبروميك HBr

٣- حامض الهيدرويوديك HI

٤- حامض النتريك HNO_3

٥- حامض الكبريتيك H_2SO_4

٦- حامض فوق الكلوريك $HCLO_4$

٧- حامض فوق المنغنيك $HMnO_4$

٨- حامض الكروميك H_2CrO_4

القواعد القوية:

١- هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$

٢- هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$

٣- هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$

٤- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH

الأملاح كثيرة الذوبان في الماء:

جميع أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم كثيرة الذوبان في الماء علماً أن هناك أملاح أخرى كثيرة الذوبان مثل كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ ونترات الفضة $AgNO_3$.

الأملاح شحيحة الذوبان في الماء:

وهي الأملاح التي في محاليلها المشبعة يوجد توازن أيوني بين الأيونات والبلورات المترسبة والتي تكون في تماس مع بعضها، والتي سنعرضها لاحقاً في الفصول التالية مثل:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

الحوامض الضعيفة:

١- حامض الهيدروفلوريك HF

٢- حامض الهيدروسيانيد HCn

٣- حامض الخليك (الأستيك) CH_3COOH

٤- حامض الفورميك HCOOH

٥- حامض البنزويك C_6H_5COOH

٦- حامض النتروز HNO_2

٧- الفينول C_6H_5OH

القواعد الضعيفة:

١- الأمونيا NH_3

٢- البريدين $C_5H_5NH_2$

٣- الاثيلين $C_6H_5NH_2$

٤- ميثل أمين (أمين ميثل) CH_3NH_2

٥- بنزيل أمين (أمين بنزيل) C_7H_9N أو $C_6H_5CH_2NH_2$

نظريات تفسير نظرية الحامض والقاعدة:

مما سبق نقول أن الحوامض والقواعد كثيرة، قد وُضعت لها عِدة تعاريف منذ الأزمنة القديمة، وأهم المحاولات التي وُضعت لتعريف الحامض والقاعدة هي:

أولاً : مفهوم (نظرية) أرهينيوس.

ثانياً : مفهوم (نظرية) برونستد ـ لوري.

ثالثاً : مفهوم (نظرية) لويس.

وسـنقوم بدراسة كل منها على حدة، لنرى التطوّر الذي طرأ على هذه

التعريفات تدريجياً.

نظرية أرهينيوس للحوامض والقواعد:

عرف أرهينيوس الحامض بأنه مركب إذا أذيب في الماء أعطى أيونات الهيدروجين H^+ ، مثلاً: كلوريد الهيدروجين HCl في الماء تنتج أيونات الهيدروجين وأيونات الكلوريد:

$$HCl_{(g)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ولكي تعتبر المادة حامضاً وفق هذا التعريف لابد أن تحتوي محاليلها المائية على أيون الهيدروجين، ومن أمثلة أحماض أرهينيوس:

$HCN, CH_3COOH, H_2SO_4, HNO_3$

أما القاعدة حسب تعريف أرهينيوس فهي (مركب يعطي عند إذابته في الماء أيون الهيدروكسيد OH^-) مثل:

$$KOH \longrightarrow K + OH^-$$

ومن الأمثلة على قواعد أرهينيوس: $Ba(OH)_2, KOH, NaOH$

ولو دققنا في الصيغ السابقة نلاحظ أنها تشترك في وجود المجموعة (OH) التي تنفصل على صورة الأيون OH^- عند ذوبانها في الماء فمثلاً تتفكك القاعدة NaOH في الماء وفق المعادلة الآتية:

$$Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow NaOH_{(s)}$$

تعريف حامض أرهينوس: مركب إذا أذيب في الماء أعطى H^+.

أمثلة:

$HClO_4 \longrightarrow H^+ + ClO^-_4$ (البيركلوريك)

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$ (الهيدروكلوريك)

$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$ (النتريك)

$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2}$ (الكبريتيك)

$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ (هيدروسيانيد)

$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ (الأسيتيك)

ملاحظة:

الحامض القوي يتأين كلياً بالماء أي أنه تفاعل غير عكسي ($\longrightarrow$)

الحامض الضعيف يتأين جزئياً بالماء أي أنه تفاعل عكسي ($\rightleftharpoons$)

تعريف قاعدة أرهينيوس: مركب إذا أذيب في الماء أعطى OH^-.

أمثلة:

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$ (هيدروكسيد الصوديوم)

$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$ (هيدروكسيد البوتاسيوم)

$Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba^{+2} + 2OH^-$ (هيدروكسيد الباريوم)

$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2OH^-$ (هيدروكسيد الكالسيوم)

$NH_4OH \rightleftharpoons NH^+_4 + OH^-$ (هيدروكسيد الأمونيوم)

ملاحظة:

القاعدة القوية تتأين كلياً في الماء أي أنه تفاعل غير عكسي ($\longrightarrow$)

القاعدة الضعيفة تتأين جزئياً في الماء أي أنه تفاعل عكسي ($\rightleftharpoons$)

إن تفاوت التوصيل الكهربائي لمحاليل الحوامض (أو القواعد) قد مكّن أرهينيوس من التمييز بين الحامض القوي الذي يتأين في الماء بدرجة كبيرة كحامض النتريك:

$$HNO_{3\,(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

والحامض الضعيف الذي يتأين بدرجة قليلة في الماء كحامض الايثانويك (الأسيتيك):

$$CH_3COOH_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

التعادل: هو اختفاء الصفات الحامضية والقاعدية من المحلول عند تساوي تركيزي H^+ مع OH^- اللذان يتحدان لتكوين الماء المتعادل وفق التفاعل التالي:

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O$$

وقد أسهم تعريف أرهينيوس في تفسير الخواص الحامضية أو القاعدية لكثير من الحوامض والقواعد، نظراً لبساطته، ولأن الماء هو الوسط الذي تجري فيه معظم التفاعلات الكيميائية إلا أن بعض المشاهدات قد أبرزت قصوراً في هذا التعريف.

أوجه القصور في تعريف أرهينيوس:

يتطلب تعريف أرهينيوس للقاعدة أن تتفكك في الماء لينتج أيون OH^- وهذا صحيح فيما يتعلق بمركبات مثل: $Ca(OH)_2$, $NaOH$ ولكن المعروف أن كثيراً من المواد تسلك سلوك القواعد كالأمونيا NH_3 مثلاً، فهل يستطيع تعريف أرهينـــيوس تفســـير الخواص القاعدية لمحلول غاز NH_3 في الماء؟ وهل تشير صيغة الأمونيا إلى وجود أيونات OH^- في تركيبها ؟

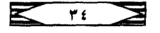
وبالـــنظر لاقتصار التعريف على المركبات في محاليلها المائية فإن غاز HCl لا يعتـــبر حامضـــاً كما أن غاز NH_3 لا يعتبر قاعدة ما لم يذابا في الماء فهـــل يســـتطيع هذا التعريف تفسير التفاعل الذي يتم بينهما في وسط غير مائي (كالبنزين مثلاً)؟

فمن المعروف أن هاتين المادتين تتفاعلان في الوسط المائي لتكوين ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ولكنهما يتفاعلان أيضاً في الوسط غير المائي وينتج الملح نفسه، ويمكن كتابة معادلة تأين HCl كما يلي:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

نلاحـــظ أن HCl لا يتأيـــن إلى H^+، وكذلك لا تعطي الأمونيا أيونات OH^-.

ومن الاعتراضات التي لقيتها نظرية أرهينيوس أنها عجزت عن تفسير حامضية أو قاعدية محاليل بعض الأملاح مثل NaF, CH_3COONa, KCN, Na_3PO_4.



أيون الهيدرونيوم H_3O^+:

لقد عرّف أرهينيوس الحامض بأنه مادة تعطي أيونات الهيدروجين H^+ عند إذابتها في الماء، ومن المعروف أن ذرة الهيدروجين تحوي بروتوناً واحداً بالإضافة إلى إلكترون واحد يدور حولها، فعند تكوين أيون الهيدروجين فإن هذه الذرة تخسر إلكترونها الوحيد ويتبقى منها البروتون فقط، أي أن أيون الهيدروجين هو بروتون، ولكن هل يمكن أن يوجد البروتون منفرداً في الوسط المائي؟

وبما أن البروتون صغير الحجم فإن كثافة الشحنة عليه عالية جداً لذلك يستبعد أن يوجد بصورة حرة في المحلول المائي بل يكون مرتبطاً برابطة مشتركة تناسقية بعدد من جزيئات الماء أقلها جزيء واحد، ولذا يكتب بهذا الشكل H_3O^+ ويسمى أيون الهيدرونيوم.

وإذا وجد البروتون في الماء على شكل H_3O^+ فإن الأفضل أن ننظر إلى تأين HCl في الماء على أساس انتقال البروتون من الحامض إلى الماء وفق المعادلة الآتية:

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ملاحظة:

تكون كثافة الشحنة الموجبة على البروتون عالية جداً، لأن نسبة شحنته إلـــى نصف قطره عالية جداً إذ يقدر نصف قطره بحوالي ١٠ $^{-١٣}$سم مقارنة مع ١٠ $^{-٨}$سم تقريباً لأنصاف أقطار بقية الأيونات الموجبة.

نظرية برونستد لوري للحوامض والقواعد:

أدت الاعتراضـــات علـــى تعـــريف أرهينيوس إلى وضع نظرية جديدة للحوامض والقواعد، فقد توصل العالمان برونستد ولوري إلى تعريف جديد أكثر

شمولاً من السابق ويضم عدداً أكبر من المواد وتفاعلاتها الكيميائية.

والحامض وفق تعريف برونستد لوري: هو (المادة التي لها القدرة على إعطاء البروتون (مانح للبروتون) لمادة أخرى)، أمثلة:

$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$HNO_3 + H_2O \longrightarrow NH^+_4 + OH^-$

$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NH_3$

$HSO_4^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + SO_4^{-2}$

أما القاعدة فهي (المادة التي لها قابلية لتقبل البروتون (مستقبل للبروتون) من مادة أخرى)، أمثلة:

$CO_3^{-2} + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + OH^-$

$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$

$F^- + H_2O \longrightarrow HF + OH^-$

$SO_4^{-2} + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + OH^-$

وبناء على ذلك فإن تفاعل الحامض قاعدة يتضمن انتقال البروتون من الحامض إلى القاعدة، ووفقاً لهذا التعريف يعتبر تأين HCl في الماء تفاعلاً بين حامض وقاعدة:

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

فـــي هذا التفاعل يعتبر HCl حامضاً لأنه يمنح البروتون ويعتبر الماء قاعدة لأنها تستقبل البروتون.

ولكـــن هـــل إن نظرية برونستد لوري تقتصر على تفسير خصائص الحوامض التي أشار إليها أرهينيوس؟

لـــندرس معـــادلات الـــتفاعلات الكيميائية الآتية، ولنحدد الحامض وفق تعريف برونستد لوري في كل منها:

$$NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+{}_{(aq)} + NH_{3(aq)}$$

$$H_2PO_4^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+{}_{(aq)} + HPO_4^{-2}{}_{(aq)}$$

$$HSO_4^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+{}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)}$$

ويتيح تعريف برونستد لوري تصنيف NH_3 كقاعدة فكيف نفسر السلوك القاعدي للأمونيا؟

لنتأمل المعادلة الآتية التي تمثل التفاعل الذي يحدث عند إذابة NH_3 في الماء:

$$NH_{3\,(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

استقبل جزيء الأمونيا بروتوناً من الماء وتكون NH_4^+ ولذلك تعتبر الأمونيا قاعدة بينما يعتبر الماء حامضاً لأنه منح بروتون H^+، ولكن هل تعتبر قواعد أرهينيوس (NaOH مثلاً) قواعد أيضاً وفق نظرية برونستد لوري؟

نعلم أن NaOH مادة أيونية تتفكك في الماء إلى الأيونات OH^-, Na^+ والأيون الذي يستقبل البروتون هو OH^- فهو بذلك قاعدة برونستد لوري:

$$OH^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)}$$

قاعدة حامض

ويتضح من تعريف برونستد لوري أنه عندما يمنح الحامض بروتوناً فلا بد من وجود مادة أخرى تستقبله (قاعدة) فعند تأين حامض الايثانويك في الماء:

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+{}_{(aq)} + CH_3COO^-{}_{(aq)}$$

نلاحظ أن جزيء حامض الإيثانويك يقدم بروتوناً إلى جزيء الماء وبذلك يكون حامض الإيثانويك هو الحامض والماء هو القاعدة، وإذا نظرنا إلى التفاعل العكسي نلاحظ أن البروتون ينتقل من أيون الهيدرونيوم H_3O^+ إلى أيون الإيثانوات CH_3COO^- وبذلك يكون أيون الهيدرونيوم حامضاً بينما يكون أيون

الإيثانوات قاعدة.

السلوك الامفوتيري للماء حسب نظرية برونستد:

يسلك الماء حامض برونستد عندما يهب بروتوناً متحولاً إلى OH^-، كما يسلك الماء قاعدة برونستد عندما يتقبل بروتوناً متحولاً إلى H_3O^+ لذا فإن سلوكه إمفوتيري (ذو تفاعلين) كما يتضح في المثال التالي:

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

حامض برونستد

إمفوتيري

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

قاعدة برونستد

كما يتضح أن الماء يمكن أن يتفاعل مع نفسه:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H3O^+ + OH^-$$

إمفوتيري

الحامض المرافق (القرين):

وهي المادة الناتجة من قاعدة برونستد بعد تقبلها بروتون، مثل NH_4^+.

القاعدة المرافقة (القرينة):

وهي المادة الناتجة من حامض برونستد بعد وهبه بروتون، مثل Cl^-.

تعيين القرائن:

لكل حامض برونستد قاعدة قرينة تخالفه بالقوة، ولكل قاعدة برونستد حامض قرين يخالفها بالقوة.

ملاحظة:

١- أن CH_3COOH و CH_3COO^- يشكلان زوجاً من الحامض والقاعدة

ويختلفان عن بعضهما ببروتون واحد، ويطلق عليهما اسم زوج مترافق (قرين) من الحامض والقاعدة (Conjugate acid-base pair).

وبالمثل نجد أن أيون H_3O^+ والماء H_2O يشكلان زوجاً مترافقاً آخر:

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

حامض (١) قاعدة (٢) حامض مرافق (٢) قاعدة مرافقة (١)

٢- أن H_2O و H_3O^+ يشكلان زوجاً من القاعدة والحامض ويختلفان عن بعضهما ببروتون واحد، ويطلق عليهما زوج مرافق (قرين) من القاعدة والحامض.

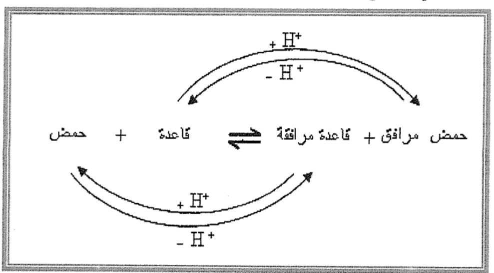
استنتاج:

١ يتألف أي تفاعل يشتمل على انتقال بروتون من حامض إلى قاعدة من زوجين مرافقين من حامض وقاعدة.

٢- يتم تحديد القاعدة المرافقة للحامض برفع H^+ من صيغة الحامض.

٣ - يتم تحديد الحامض المرافق للقاعدة بإضافة H^+ إلى صيغة القاعدة.

والمخطط التالي يوضح ما سبق:



ولـــو قارنا بين صيغة الحامض وقاعدته المرافقة، أو بين صيغة القاعدة وحامضها المرافق نلاحظ أن تحديد القاعدة المرافقة للحامض يتم بإزالة H^+ من صـــيغته، أمـــا الحـــامض المرافق للقاعدة فيمكن تحديده بإضافة H^+ إلى صيغة القاعدة.

مثال:

حدد القاعدة المرافقة لكل من : أ- H_2SO_4 ب- $H_2PO_4^-$.

الحل:

نحصل على القاعدة المرافقة للحامض بإزالة H^+ من صيغة الحامض.

القاعدة المرافقة = صيغة الحامض- H^+.

أ- $H_2SO_4 - H^+ = HSO_4^-$

ب- $H_2PO_4^- - H^+ = HPO_4^{\ 2}$

مثال:

حدد الحامض المرافق لكل من : أ- $HCOO^-$ ، ب- S^{-2}

الحل:

نحصل على الحامض المرافق بإضافة H^+ إلى صيغة القاعدة:

الحامض المرافق = صيغة القاعدة + H^+

أ- $HCOO^- + H^+ = HCOOH$

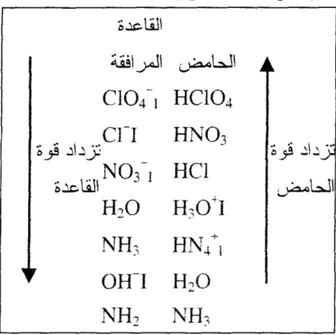
ب- $S^{-2} + H^+ = HS^-$

ويمكن أن تقاس قوة الحامض وفقاً لنظرية برونستد – لوري بقدرته على إعطـــاء (مـــنح) بروتون، فالحامض الذي يعطي بروتوناً بسهولة يعتبر حامضاً قوياً، والعكس صحيح، وتقاس قوة القاعدة بقدرتها على استقبال بروتون، فالقاعدة القوية هي التي تستقبل أو تجذب البروتون بسهولة.

الحامض الأقوى: حامض ميله لوهب البروتون أكبر.

القاعدة الأقوى: قاعدة ميلها لتقبل البروتون أكبر.

والجـــدول التالـــي يوضّح مجموعة أزواج مترافقة (قرينة) من حوامض وقواعدها المرافقة لها مرتبة حسب قوتها.



ملاحظة:

إن الحامض القوي تكون قاعدته المرافقة ضعيفة، والعكس صحيح، والقاعدة القوية يكون حامضها المرافق ضعيفاً، والعكس صحيح.

نظرية لويس للحوامض والقواعد:

تعتـــبر نظـــرية برونســـتد ـــ لوري لكل من الحامض والقاعدة أعم من تعريف أرهينيوس حيث نجحت في تفسير الكثير من التفاعلات الكيميائية، ولكنها لـــم تستطع أن تفسر السلوك الحامضي أو القاعدي في بعض التفاعلات، كتفاعل الحـــامض (BF_3) مـــع القـــاعدة (NH_3)، ذلـــك التفاعل الذي يتم بدون انتقال بروتونات.

لذلك جاءت نظرية لويس لتعريف الحوامض والقواعد ليكون أكثر شمولاً للتفاعلات، حيث أعتمدت على التركيب الإلكتروني للمركب.

تعـــريف الحـــامض: هــي كــل مـــادة تســتطيع أن تتقبل زوجاً (أو أكثر) من الإلكترونات.

تعـــريف القـــاعدة: هــي كــل مـــادة تســتطيع أن تعطي زوجاً (أو أكثر) من الإلكترونات.

استنتاج:

وفقـــاً لنظرية لويس فإن تفاعل حامض ــ قاعدة يشتمل على منح زوج من الإلكترونات من مادة لأخرى.

لـــندقق الـــنظر فـــي الـــتفاعلات التالية التي تمثّل تفاعلات بين قواعد وحوامض برونستد ــ لوري.

$$H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^{-} + H{:}Cl \rightarrow H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H + Cl^{-}$$

$$H_2\ddot{O}{:} + H{:}Cl \rightarrow H_3\ddot{O}^{+} + Cl^{-}$$

$$H_3N{:} + H{:}Cl \rightarrow H_3N{-}H + Cl^{-}$$

$$H_3N{:} + H{:}O{-}H \rightarrow H_3N{-}H^{+} + {:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H^{-}$$

١- حوامض برونستد ــ لوري هي أيضاً حوامض لويس.

٢- قواعد برونستد ــ لوري هي أيضاً قواعد لويس.

ولتوضيح ذلك نقول في تفاعل الأمونيا والماء أنه:

* **وفقــاً لنظرية برونستد ــ لوري**: فإن الحامض **(H_2O)** منح بروتوناً استقبلته القاعدة (NH_3).

* **وفقاً لنظرية لويس**: فإن ذرة النتروجين في (NH_3) منحت زوج الإلكترونات غير الرابطة الموجودة في المدار المهجن SP^3 إلى البروتون H^+ لتكوين رابطة تناسقية بينهما فتكوّن NH_4^+ وعليه فإن NH_3 هو القاعدة وH^+ هو الحامض.

أهمية نظرية لويس:

١ – تفسير تفاعلات لا تشمل انتقال بروتونات.

مثال:

$$BF_3 + NH_3 \rightarrow H_3N - BF_3$$

لنفسّر هذا التفاعل وفق نظرية لويس:

ندرس الجزيء BF_3: فهو مثلث مسطح، وتهجين الذرة المركزية SP^2.

كمـــا أن عـــدد الإلكترونات في مستوى التكافؤ للذرة المركزية (B) يحتوي (٦) إلكـــترونات (لـــم يحقـــق قاعدة الثمانية) لذلك فبإمكان البورون أن يستقبل زوج مـــن الإلكـــترونات فـــي مـــدار H غير المهجّن والمتعامد مع سطح الجزيء. لذلك فهو حامض لويس.

حـــامض لويـــس: (كاشف باحث عن الإلكترونات): هي المادة التي تستطيع أن تتقـــبل زوج إلكترونـــي أو أكـــثر عـــن طريق المشاركة لتكوين آصرة تناسقية (تعاضدية)، فهي تحتوي على أوربيتال فارغ.

أمثلة: $^{+2}[Fe(H_2O)_6]H^+, BF_3, Ag^+,$

أمـــا الجـــزيء **NH_3**: فهـــو هرمي ثلاثي، ويمتلك زوجاً من الإلكترونات غير المرتـــبطة الموجودة في المدار المهجّن **SP^3**، وعليه فإن الذرة المركزية قادرة على منح زوج من الإلكترونات، لذلك فهو قاعدة لويس، كما في التفاعل التالي:

$$BF_3 + :NH_3 \longrightarrow H_3N-BF_3$$

قاعدة لويس: (كاشف باحث عن النواة): هي المادة التي تمتلك زوجاً واحداً غير مشترك من الإلكترونات تشارك به لتكوين آصرة تناسقية (تعاضدية).

أمثلة: $H^{-}:, NH_3, H_2O:, -C=C-, -C\equiv C-$

مثال:

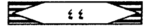
يتفاعل ثلاثي فلوريد البورون (حامض لويس) مع غاز الأمونيا (قاعدة لويس) فتتكون آصرة تناسقية.

$$F_3B + :NH_3 \Rightarrow F_3B \leftarrow NH_3$$

التأين الذاتي للماء:

كثيراً ما نسمع أو نقرأ في الكتب العلمية أن الماء النقي غير موصل للتيار الكهربائي، إلا أن الأجهزة الدقيقة تبين أن الماء من الموصلات الضعيفة للتيار الكهربائي، وهذا دليل على وجود عدد ضئيل من الأيونات الموجبة والسالبة مسؤولة عن ذلك، وذلك بسبب تأين عدداً صغيراً من جزيئاته.

لنتأمل المعادلة الآتية نلاحظ أنه يمكن لجزيء الماء أن يمنح بروتوناً لجزيء ماء آخر في عملية تعرف بالتأين الذاتي:



$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow OH^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

نلاحظ أن تأين الماء هو تأين جزئي وتوجد الجزئيات والأيونات في حالة اتزان ويمكن التعبير عن ثابت الاتـــزان للتأين الذاتي للماء كما يلي:

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[H_2O]\,[H_2O]}$$

ونظـــراً لأن تركيز كل من أيوني H_3O^+ ، OH^- ضئيل مقارنة بتركيز المـــاء فـــإن التأين الذاتي لا يسبب تغيراً محسوساً في تركيز الماء وهكذا يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتاً فيصبح التعبير السابق:

$K\,[H_2O]^2 = K \times$ مقدار ثابت $= [H_3O^+]\,[OH^-]$

فإذا عوضنا عن المقدار $K \times$ مقدار ثابت $= Kw$ فإن:

$$Kw = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

ويسمى Kw ثابت تأين الماء وتبلغ قيمته ١ × ١٠

ويسمى Kw ثابت تأين الماء وتبلغ قيمته 1×10^{-14} عند ٢٥ْس.

ويلاحظ من معادلة التأين الذاتي للماء أن:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

وعليه وعند ٢٥ْس يكون:

$$Kw = [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2$$

إذاً: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{Kw} = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$ مول/لتر

ويســـمى المحلـــول الذي يكون فيه $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ مول/لتر محلولاً متعادلاً.

إذاً: الماء النقي محلول متعادل.

ويتغير تركيز الأيونين H_3O^+ و OH^- بإذابة حامض أو قاعدة في الماء حيث إن حالة الاتزان تبقى موجودة بين H_3O^+، OH^- من جهة وجزيئات الماء

مـــن جهـــة أخـــرى في المحاليل المائية، سواء أكانت هذه المحاليل متعادلة أو حامضية أو قاعدية، فإضافة الحامض إلى الماء سوف يزيد $[H_3O^+]$ ولكي يبقى Kw ثابتاً، سينخفض تركيز الأيون OH^- تبعاً لذلك، وبالمثل فإن زيادة $[OH^-]$ عند إضافة قاعدة إلى الماء سيؤدي إلى انخفاض $[H_3O^+]$.

ملاحظات:

١- تستعمل معادلة التأين الذاتي للماء في حساب $[H^+]$ أو $[OH^-]$ إذا كان أحدهما معلوماً وللمحاليل الحامضية والقاعدية والمتعادلة.

٢- في المحلول المتعادل: $[H^+] = [OH^-] = ١ \times ١٠^{-٧}$ مول/لتر وكذلك في الماء النقي (المقطر).

٣- في المحلول الحامضي: $[H^+] > [OH^-]$ كما أن $[H^+] > ١٠^{-٧}$ مثل $١٠^{-٦}$، $١٠^{-٥}$،الخ فإن $[OH^-] = ١٠^{-٨}$، $١٠^{-٩}$، الخ.

٤- في المحلول القاعدي: $[H^+] < [OH^-]$ كما أن $[H^+] < ١٠^{-٧}$ مثل $١٠^{-٨}$، $١٠^{-٩}$،الخ = $[OH^-] = ١٠^{-٦}$، $١٠^{-٥}$،الخ.

مثال:

احســـب $[H_3O^+]$، $[OH^-]$ فـــي محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه ١×١٠^{-٢} مول/لتر.

الحل:

يتأين الحامض وفق المعادلة الآتية:

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

وبما أن HCl يتأين كلياً (حامض قوي) فإن $[H_3O^+]$ يزداد ليصبح ١×١٠^{-٢} مـــول/لتر (يهمل تركيز H_3O^+ من الماء لأنه ضئيل مقارنة بتركيز H_3O^+ من حامض الهيدروكلوريك)، وبما أن الأيونين H_3O^+، OH^- يرتبطان بالعلاقة:

$$Kw = [H_3O^+] [OH^-]$$

فإن: $[OH^-] = \frac{Kw}{(H_3O^+)} = \frac{١ \times ١٠^{-١٤}}{١ \times ١٠^{-٢}} = ١ \times ١٠^{-١٢}$ مول/لتر.

مثال:

احسب $[H_3O^+]$ في محلول هيدروكسيد الصوديوم حيث $[OH^-] =$ ١×١٠^{-٤} مول/لتر.

الحل:

$[H_3O^+] [OH^-] = ١ \times ١٠^{-١٤}$

$[H_3O^+] = \frac{١ \times ١٠^{-١٤}}{[OH^-]} = ١ \times ١٠^{-١٠}$ مول/لتر.

(يهمل تركيز OH^- من الماء لأنه ضئيل مقارنة بتركيز OH^- من هيدروكسيد الصوديوم).

ومما سبق يمكننا تصنيف المحاليل بدلالة تراكيز أيونات H_3O^+ و OH^- بالشكل التالي:

محلول متعادل $[H_3O^+] = [OH^-] = ١ \times ١٠^{-٧}$ مول/لتر.

محلول حامضي $[H_3O^+] > ١ \times ١٠^{-٧}$ مول/لتر، $[OH^-] < ١ \times ١٠^{-٧}$ مول/لتر.

محلول قاعدي $[H_3O^+] < ١ \times ١٠^{-٧}$ مول/لتر، $[OH^-] > ١ \times ١٠^{-٧}$ مول/لتر.

الرقم الهيدروجيني (pH):

ذكرنا أن تركيز كل من أيون الهيدرونيوم والهيدروكسيد في الماء النقي يساوي ١×١٠^{-٧} مول/لتر (عند درجة ٢٥ْس) وأن إضافة حامض إلى الماء يزيد تركيز H_3O^+ في الوقت الذي ينخفض فيه تركيز OH^- وللتعبير عن حموضة محلول ما يلزم معرفة $[H_3O^+]$ فيه.

لقد اقترح العالم سورنس استخدام الرقم الهيدروجيني (pH) للتعبير عن درجة الحموضة وذلك لتفادي الصعوبة في التعبير عن مقدار تركيز $[H_3O^+]$

بأرقـــام صغيرة، وفي حالة كون هذا التركيز قليلاً يعبر عنه برقم صغير يشمل أسساً سالبة في المحاليل المختلفة.

تعـــريف الرقم الهيدروجيني PH: هو سالب لوغاريتم (للأساس ١٠) تركيز أيون الهيدرونيوم.

أي أن PH = − لو $[H_3O^+]$

وكما نعلم فإن $[H_3O^+]$ في الماء النقي يساوي ١×١٠$^{-٧}$ مول/ لتر وعليه فإن:

pH = −لو (١×١٠$^{-٧}$) = − (لو ١ + لو ١٠$^{-٧}$) = − (صفر ٧) = ٧

أي أن الرقم الهيدروجيني للمحلول المتعادل (ماء نقي مثلاً) يساوي ٧.

أمـــا فـــي المحلـــول الحامضي حيث $[H_3O^+]$ > ١×١٠$^{-٧}$ مول/لتر فإن الرقم الهيدروجيني يكون أقل من ٧.

مثال:

احســـب الرقم الهيدروجيني لمحلول حامض البيركلوريك $HClO_4$ حيث $[H_3O^+]$ = ١,٥ ×١٠$^{-٢}$ مول/لتر.

الحل:

pH = −لو (١,٥ ×١٠$^{-٢}$) = −(لو ١,٥ + لو ١٠$^{-٢}$)

pH = ٢−لو ١,٥ ، فإذا كان : لو ١,٥ = ٠,١٨ فإن:

pH = ٢ ٠,١٨

pH = ١,٨٢

أما في المحلول القاعدي حيث $[H_3O^+]$ < ١×١٠$^{-٧}$ مول/لتر فإن الرقم الهيدروجيني يكون أكبر من ٧.

فمـــثلاً فـــي محلول NaOH تركيز ٠,٠٠١ مول/لتر يكون تركيز أيون OH^- مســـاوياً ١×١٠$^{-٣}$ مول/لتر، وتركيز أيون H_3O^+ = ١×١٠$^{-١١}$ مول/لتر، وعليه يكون الرقم الهيدروجيني pH للمحلول يساوي ١١.

وهكذا يمكن تحديد ما إذا كان المحلول حامضياً أو قاعدياً أو متعادلاً في ضـــوء رقمـــه الهيدروجيني، وتمكننا معرفة الرقم الهيدروجيني لمحلول ما من حساب $[H_3O^+]$ فيه.

مثال:

إذا علمت أن pH لعينة من ماء البحر = ٩,٦٢ احسب $[H_3O^+]$.

الحل:

pH = $[H_3O^+]$ لو−

٩,٦٢ = $[H_3O^+]$ لو−

لو $[H_3O^+]$ = −٩,٦٢ = −٩,٦٢   ٠,٣٨ + ٠,٣٨ = ٠,٣٨   ١٠

$[H_3O^+]$ = ٢,٤ × $١٠^{-١٠}$ مول/لتر.

(٢,٤ هو العدد المقابل للوغاريتم ٠,٣٨ والعدد $١٠^{-١٠}$ مقابل للوغاريتم ^{١٠})

وبـــناء علـــى ما سبق فإن الرقم الهيدروجيني يعبّر عن درجة الحموضة لمحلول ما، أي يدل على مقدار تركيز $[H_3O^+]$:

ففـــي المحالـــيل الحامضـــية: نلاحـــظ إن $[H_3O^+]$ > $[OH^-]$ كمـــا أن $[H_3O^+]$ > $١٠^{-٧}$ مثل:

$١٠^{-٦}$، $١٠^{-٥}$، الخ، لذا فإن قيمة PH = ٦ أو ٥ الخ

تزداد الحامضية   تقل قيمة PH

أي أن قيمة PH < ٧

∴ التناسب طردي بين القاعدية والـــ PH والذي يكون أكبر من ٧ دائماً في المحيط القاعدي.

وفي المحاليل المتعادلة (ماء نقي أو مقطر): نلاحظ أن $[OH^-]$ = $١٠^{-٧}$ مول/لتر، لذا فإن PH = POH = ٧

أمـــا فـــي المحالـــيل القاعديـــة: فنلاحظ أن $[H_3O^+]$ < $[OH^-]$ كما أن

$[H_3O^+] < 10^{-7}$ مثل:

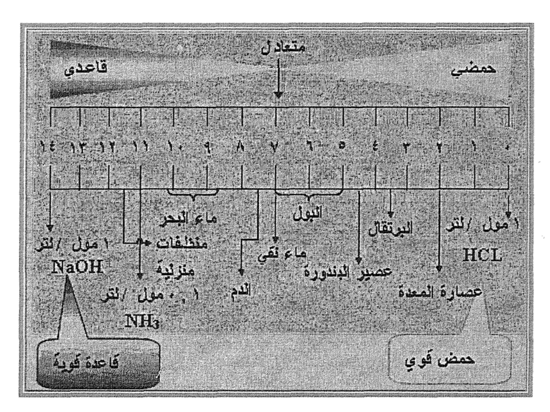
10^{-8} أو 10^{-9}،الخ، لذا فإن PH = ٨ أو ٩، الخ

تزداد القاعدية تزداد قيمة PH

أي أن قيمة PH > ٧

∴ التناسب طردي بين القاعدية والـ PH والذي يكون أكبر من ٧ دائماً في المحيط القاعدي.

والشكل التالي يبين الرقم الهيدروجيني التقريبي لعدد من المواد المألوفة:



إن قيم الرقم الهيدروجيني PH في الشكل أعلاه تتراوح بين (صفر – ١٤) وأن القيمتين (صفر، ١٤) لا تمثلان نهايتي مقياس PH وإنما تبينان المدى الذي يتطلبه التعامل مع أغلب المحاليل المخففّة التي تستعمل في التجارب الكيمائية، إذ أنها تخص المحاليل المخففة فقط (من ١ مول/لتر فما دون).

أما في المحاليل المركزة (أكبر من ١ مول/لتر) فقد تكون قيمة PH أقل من صفر (سالبة) للحوامض المركزة وأكبر من ١٤ للقواعد المركزة، حيث يستند إلى قيمة PH فقط للتعرف على حامضية وقاعدية المحاليل دون الاستناد إلى قيمة POH منعاً للالتباس، فالمحلول الأكثر حامضية هو ذو PH أقل والمحلول الأكثر قاعدية هو ذو PH أكبر.

مثال:

احسب قيمة PH لمحلول حامض HCl تركيزه ١,٥ × ١٠$^{-٢}$ مول/لتر.

الحل:

١- نكتب معادلة تأين الحامض HCl (قوي)

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

٢- يكون $[H_3O^+]$ = [HCl] = ١,٥ × ١٠$^{-٢}$ مول/لتر.

٣- نحسب PH.

PH = - لو $[H_3O^+]$ = - لو ١,٥ × ١٠$^{-٢}$ = - (لو ١,٥ + لو ١٠$^{-٢}$)

PH = ٢ - لو ١,٥ (بما أن لو ١,٥ = ٠,١٨ من جداول اللوغاريتيمات)

إذاً PH = ٢ - ٠,١٨ = ١,٨٢.

مثال:

احسب قيمة PH لمحلول قاعدي $Ca(OH)_2$ تركيزه (٠,٥ × ١٠$^{-٣}$ مول/لتر).

الحل:

١- نكتب معادلة التأين للقاعدة $Ca(OH)_2$ (قوي).

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2OH^-$$

٢- يكون $[OH^-]$ = ٢ × $[Ca(OH)_2]$ = ٢ × (٠,٥ × ١٠$^{-٣}$)

= ١ × ١٠$^{-٣}$ مول / لتر.

٣- نحسب $[H_3O^+]$

$[H_3O^+][OH^-] = Kw$

$[H_3O^+]$ ١٠^-٣ × ١ = ١٠^-١٤ × ١

إذاً $[H_3O^+]$ = (١×١٠^-١٤) / (١×١٠^-٣) = ١×١٠^-١١ مول/لتر

٤- نحسب PH

PH = - لو $[H_3O^+]$ = - لو ١ × ١٠^-١١ = - (لو ١ + لو ١٠^-١١)

PH = ١١

أي أن : pH = -لو $[H_3O^+]$

ملاحظات:

١ تتأين المواد الأيونية في الماء بدرجات مختلفة، وعليه فهي تختلف فيما بينها بمقدار التوصيل الكهربائي.

٢ - الأحماض القوية مثل $HClO_4$, HCl, HNO_3, H_2SO_4 يكون تأينها في الماء تأيناً تاماً، ويشار في معادلة التأين بسهم واحد باتجاه النواتج، ويكون $[H_3O^+]$ مساوياً لتركيز الحامض عدا الحامض H_2SO_4 حيث يكون $[H_3O^+]$ يساوي ضعف تركيز $[H_2SO_4]$.

٣ - القواعد القوية مثل KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ يكون تأينها في الماء تأيناً تاماً، ويشار في معادلة التأين بسهم واحد باتجاه النواتج، ويكون $[OH^-]$ مساوياً لتركيز القاعدة (KOH, NaOH) فقط، أما في حالة $[Ba(OH)_2, Ca(OH)_2]$ فإن $[OH^-]$ يساوي ضعف تركيز القاعدة $[Ba(OH)_2, Ca(OH)_2]$

٤ - هنالك حوامض أحادية البروتون مثل HCl، وحوامض ثنائية البروتون مثل H_2CO_3 وثلاثية البروتون مثل H_3PO_4.

٥ - هنالك قواعد أحادية الهيدروكسيد مثل KOH وثنائية الهيدروكسيد مثل $Ca(OH)_2$.

٦ - الحوامض الضعيفة مثل HCN, CH_3COOH, HNO_2 والقواعد الضعيفة مثل NH_4OH يكون تأينها جزئياً (غير تام)، ولذلك تكون هنالك حالة اتزان بين الأيونات الناتجة وجزيئات الحامض أو القاعدة غير المتأينة ويشار لذلك باستخدام سهمين متعاكسين كما في المثالين الآتيين:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$$

الاتزان في محاليل الحوامض الضعيفة:

ذكرنا سابقاً بعض الحوامض القوية مثل حامض الهيدروكلوريك HCl وحامض النتريك HNO_3 وهذه الحوامض يكاد تأينها في الماء يكون تاماً:

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

وتصنف الحوامض وفق عدد البروتونات التي يمنحها الجزيء الواحد من الحامض عند التفاعل مع القواعد.

فالجزيء الواحد من حامض أحادي البروتون (مثل HNO_3, HCl) يمنح بروتوناً واحداً، أما الجزيء من حامض عديد البروتونات فيمكنه منح بروتونين (مثل H_2SO_4) أو ثلاثة بروتونات مثل (H_3PO_4)، أي إن مولاً واحداً من الحامض يعطي مولاً واحداً من كل من الأيونين H_3O^+, A.

أي أنه في محلول الحامض القوي أحادي البروتون، يمكننا اعتبار تركيز H_3O^+ مساوياً لتركيز الحامض قبل التأين.

فلو كان لدينا حامض ضعيف صيغته الافتراضية HA فإنه يمكن تمثيل معادلة تأينه كما يلي:

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

بالطبع التفاعل معكوس ($\rightleftharpoons$) وبالتالي هنالك حالة اتزان بين الأيونات الناتجة من تأين الحامض (A^-, H_3O^+) وجزيئاته غير المتأينة، لذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان كما يلي:

$$\frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{HA]\,[H_2O]} = K$$

وبما أن تركيز $[H_2O]$ في المحاليل لا يتغير بدرجة كبيرة، فيمكن اعتبار تركيزه قيمة ثابتة ودمجه في ثابت جديد كما يلي:

$$\frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} = [H_2O]\ K$$

يسمى $[H_2O]\ K$ ثابت تأين الحامض وسنرمز له بالرمز Ka

إذاً : ثابت تأين الحامض:

$$\frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} = (Ka)\ HA$$

ويوجد لكل حامض من الحوامض الضعيفة قيمة محدّدة لـ Ka (عند ٢٥° س)، أي أن Ka يعتبر مقياساً لقوة الحامض.

مثال:

احسب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحلول تركيزه ١×١٠$^{-٣}$ مول/لتر من الحامض HNO_3.

الحل:

∵ حامض HNO_3 قوي فإنه يتأين في الماء وفق المعادلة:

$$HNO_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NO^{-3}_{(aq)}$$



وتكون تراكيز الأنواع (HNO_3, H_3O^+, NO_3^-) في المحلول قبل التأين وبعده كما يلي:

التراكيز (مول/لتر)

$$HNO_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \longrightarrow H_3O^+_{\,(aq)} + NO^-_{3\,(aq)}$$

قبل التأين	صفر	صفر	١×١٠^-٣
بعد التأين	١×١٠^-٣	١×١٠^-٣	صفر

∴ تركيز أيون الهيدرونيوم = ١×١٠^-٣ مول/لتر.

PH = –لو (١×١٠^-٣) = ٣

وهناك العديد من الحوامض المعروفة تصنف كحوامض ضعيفة، وذلك لأنها تتأين جزئياً في الماء، ومن أمثلتها حامض الإيثانويك CH_3COOH وحامض الهيدروفلوريك HF وحامض الهيدروسيانيك HCN. ويبين الجدول التالي قيم ثوابت التأين لعدد من الحوامض الضعيفة عند ٢٥°س:

اسم الحامض	صيغته الكيميائية	معادلة التفاعل	Ka
حامض الكبريت (IV)	H_2SO_3	$H_2SO_3+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++HSO_3^-$	١,٧×١٠^-٢
حامض الهيدروفلوريك	HF	$HF+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ +F^-$	٧,١×١٠^-٤
حامض النيتروجين (III)	HNO_2	$HNO_2+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ +NO_2^-$	٤,٥×١٠^-٤
حامض البنزويك	C_6H_5COOH	$C_3H_5COOH+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++C_6H_5COO^-$	٦,٣×١٠^-٥
حامض الإيثانويك	CH_3COOH	$CH_3COOH+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++CH_3COO^-$	١,٨×١٠^-٥
حامض الكربونيك	H_2CO_3	$H_2CO_3+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++HCO_3^-$	٤,٢×١٠^-٧
حامض هيدروسيانيك	HCN	$HCN+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ +CN^-$	٤,٩×١٠^-١٠

ويمكــن اســتخدام ثابت حامض ما في حساب تركيز أيون الهيدرونيوم، ومن ثم PH في محلول منه بتركيز معلوم كما يتضح في المثال الآتي:

مثال:

احسب $[H_3O^+]$ في محلول حامض الميثانويك HCOOH ذي التركيز (٠,١ مول/لتر) علماً بأن Ka =١,٧×١٠^-٤

الحل:

يتأين حامض الميثانويك في الماء وفق المعادلة التالية:

$$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

يتبين من المعادلة السابقة أن: $[H_3O^+] = [HCOO^-]$

فإذا فرضنا أن س مول/لتر يتأين من الحامض فعند الاتزان يكون:

$[H_3O^+] = [HCOO^-] =$ س

أما $[HCOOH] =$ ٠,١ س

والآن يمكن تنظيم التراكيز قبل التأين، وعند الاتزان على النحو الآتي:

التراكيز (مول/لتر)

$$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

	$HCOOH_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_3O^+_{(aq)}$	$HCOO^-_{(aq)}$
قبل التأين	٠,١		صفر	صفر
بعد التأين	٠,١ س		س	س

بالتعويض في تعبير ثابت التأين Ka:

$$Ka = \frac{[HCOO^-]\,[H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

$$\text{١,٧×١٠}^{-\text{٤}} = \frac{\text{س × س}}{\text{٠,١ س}}$$

بما أن قيمة Ka صغيرة ويتبع ذلك أن تكون قيمة س صغيرة أيضاً فمن الممكن تجنب التعامل مع المعادلة التربيعية وتسهيل الحسابات باعتبار:

٠,١ س ≈ ٠,١

وعليه فإن:

$$١,٧ \times ١٠^{-٤} = \frac{س \times س}{٠,١ \quad س}$$

$$س^{٢} = ١,٧ \times ١٠^{-٥}$$

ملاحظة:

لقد افترضنا أن المصدر الوحيد لأيونات H_3O^+ هو تأين الحامض، وقد أهملنا تركيز H_3O^+ الناتج من تأين الماء الذاتي، وباستثناء المحاليل المخففة جداً يعتبر هذا الافتراض صحيحاً إذ أن ما يسهم به الماء من H_3O^+ قليل جداً مقارنة بما يسهم به الحامض.

وبأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة:

$$س = \sqrt{١,٧ \times ١٠^{-٥}}$$

= ٤,١ × ١٠$^{-٣}$ مول/لتر

∴ $[H_3O^+]$ = ٤,١ × ١٠$^{-٣}$ مول/لتر.

ويـــتم تعييـــن ثابـــت تأين الحامض بالتجربة العملية وذلك بقياس الرقم الهيدروجيني لمحلول بتركيز معلوم للحامض الضعيف وإجراء الحسابات.

الاتزان في محاليل القواعد الضعيفة:

ذكـــرنا سابقاً بعض القواعد القوية مثل : $Ba(OH)_2$, KOH, NaOH وهي مركبات أيونية تحتوي على أيون OH^- في تركيبها، وعند إذابتها في الماء تتفكك كلياً وينفصل أيون OH^- كما في المعادلة الآتية:

$$Na_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow NaOH_{(s)}$$

أما بعض القواعد الضعيفة فتعطي أيونات OH^- بتفاعلها مع الماء ومنها NH_3:

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow NH^+_{4\,(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

وبشكل عام يمكن تمثيل تأين القاعدة الضعيفة B على النحو الآتي :

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow BH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لتأين القاعدة الضعيفة بالعلاقة التالية:

$$Kb = \frac{[OH^-]\,[BH^+]}{[B]}$$

ويبين الجدول التالي قيم ثابت التأين لعدد من القواعد الضعيفة عند ٢٥°س:

اسم القاعدة	الصيغة الكيميائية	التفاعل مع الماء	Kb
ميثيل أمين	CH_3NH_2	$CH_3NH_2+H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^++OH^-$	٣,٧×١٠$^{-٤}$
الأمونيا	NH_3	$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH^+_4+OH^-$	١,٨×١٠$^{-٥}$
هيدرازين	N_2H_4	$N_2H_4+H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$	١×١٠$^{-٦}$
أنيلين	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_2+H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^++OH^-$	٣,٨×١٠$^{-١٠}$

مثال:

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول الأمونيا تركيزه (٠,٤مول/لتر) Kb= ١,٨×١٠$^{-٥}$.

الحل:

نفرض أن تركيز كل من $[NH^+_4]$، $[OH^-]$ عند الاتزان (س مول/لتر) فتكون التراكيز في البداية وعند الاتزان:

التراكيز (مول/لتر)

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons NH^{+}_{4\,(aq)} + OH^{-}_{\,(aq)}$$

قبل التأين	صفر	صفر	٠,٤
بعد التأين	س	س	٠,٤ س

وبالتعويض في تعبير ثابت التأين:

$$Kb = \frac{[OH^-]\,[NH^+_4]}{[NH_3]}$$

$$١,٨\times١٠^{-٥} = \frac{س \times س}{٠,٤ \quad س}$$

ولما كانت س صغيرة فإن ٠,٤ س ≈ ٠,٤ سنعيد كتابة المعادلة السابقة لتصبح:

$$١,٨ \times ١٠^{-٥} = \frac{س^{٢}}{٠,٤}$$

$$س = ٢,٧ \times ١٠^{-٣}$$

$$\therefore [OH^-] = ٢,٧ \times ١٠^{-٣} \text{ مول/لتر}$$

$$[H_3O^+] = \frac{١\times١٠^{-١٤}}{٢,٧\times١٠^{-٣}} = ٣,٧ \times ١٠^{-١٢} \text{ مول/لتر}$$

$$\therefore pH = -\text{لو } ٣,٧ \times ١٠^{-١٢} = ١١,٤٣$$

التفاعلات بين الحوامض والقواعد:

القوى النسبية للحوامض والقواعد:

تقـاس قوة الحامض حسب تعريف برونستد - لوري بمقدار ميله لمنح البروتون، أما القاعدة فتقاس قوتها بمقدار ميلها لتقبل البروتون والاحتفاظ به، فما العلاقة بين قوة الحامض وقاعدته المرافقة؟

ذكرنا أن حامض HCl هو حامض قوي يتفكك كلياً في الماء وينتج من

ذلـك القـاعدة المـرافقة Cl^- وفي الوقت نفسه يسلك الماء كقاعدة لأنه يستقبل البروتون وينتج من ذلك الحامض المرافق H_3O^+:

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ومن الناحية العملية لا توجد في محلول الحامض جزيئات HCl أي أنه فـي حالـة الحامض القوي يكون الحامض والقاعدة في الجانب الأيسر لمعادلة الـتفاعل H_2O, HCl أقوى من الحامض المرافق والقاعدة المرافقة في الجانب الأيمن H_2O^+, Cl^-.

وعند مقارنة القاعدتين H_2O, Cl^- يكون الماء هو القاعدة الأقوى لأنه أكثر ميلاً لاسـتقبال الـبروتون وعند مقارنة الحامضين HCl و H_3O^+ يكون HCl هو الحـامض الأقـوى لأنه أكثر ميلاً لمنح البروتون من H_3O^+، لهذا وضع السهم ($\longrightarrow$) باتجاه واحد ليشير إلى الجهة التي يرجحها التفاعل.

مـن ذلك يتضح أنه كلما كان الحامض أقوى (HCl مثلاً) تكون قاعدته المـرافقة (Cl^-) أضعف وكلما كانت القاعدة أقوى (H_2O مثلاً) يكون حامضها المرافق (H_3O^+) أضعف.

إن حـامض الإيـثانويك CH_3COOH مثلاً هو حامض ضعيف إذ أنه يتأين جزئياً في الماء ويكون الاتزان منزاحاً إلى جهة اليسار Ka = ١,٨×١٠^-٥

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

فمـزيج الـتفاعل يحـتوي عند الاتزان على الحامضين CH_3COOH و H_3O^+, والقاعدتيـن H_2O, CH_3COO^- ولما كان الاتزان منزاحاً نحو اليسار فهـذا يعني أن H_3O^+ هو الحامض الأقوى وأيون الإيثانوات CH_3COO^- هو القاعدة الأقوى.

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$



مـــن ذلـــك نســـتنتج أن الاتزان يرجح الجهة التي يوجد فيها الحامض الأضعف والقاعدة الأضعف.

الـــتوازن الأيونـــي: هي حالة توازن حركي (ديناميكي) بين الأيونات في يمين المعادلة والمواد في يسارها والذي يخص الإلكترونات الضعيفة مثل:

حامض ضعيف $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

قاعدة ضعيفة $NH_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

الأملاح:

هي مركبات ناتجة من اتحاد أيون موجب مصدره القاعدة مع أيون سالب مصدره الحامض مثل: NaCl.

أنواع الأملاح:

أملاح ثنائية	أملاح ثلاثية (أوكسجينية)
هـــي الأمـــلاح المشـــتقة مـــن الحوامض الثنائية.	هي الأملاح المشتقة من الحوامض الثلاثية (الأوكسجينية).
وتتكون من فلز ولا فلز.	تتكون من فلز ولا فلز وأوكسجين
التسمية / اسم اللافلز + + اسم الفلز	التسمية / اسم المجموعة + اسم الفلز
أمثلة:	أمثلة:
KI يوديد البوتاسيوم	KNO_3 نترات البوتاسيوم
$NaCl$ كلوريد الصوديوم	$CaSO_4$ كبريتات الكالسيوم
$MgBr_2$ بروميد المغنيسيوم	$KClO_3$ كلورات البوتاسيوم
FeS كبريتيد الحديـــد	CH_3COONa خلات الصوديوم
CaF_2 فلوريد الكالسيوم	$Ca_3(PO_4)_2$ فوسفات الكالسيوم
Mg_3N_2 نتريد المغنيسيوم	$MgCO_3$ كربونات المغنيسيوم
	$NaNO_2$ نتريت الصوديوم
	$CaSO_4$ كبريتيت الكالسيوم

الصفات العامة للأملاح:

١- ذات أشكال بلورية منتظمة.

٢- لبعضها ألوان خاصة مثل بلورات برمنكنات البوتاسيوم البنفسجية.

٣- بعض الأملاح لها القدرة على امتصاص الرطوبة من الجو.

الخصائص الحامضية-القاعدية لمحاليل الأملاح (التميه):

١- أملاح مشتقة من حوامض قوية وقواعد قوية: محلولها المائي متعادل، وهي لا تتحلل مائياً مثل: NaCl:

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

فلو أذبنا كلوريد الصوديوم في الماء وفحصنا المحلول بأحد الكواشف (مثل ورق عباد الشمس) سنجد أن المحلول متعادل (V=pH)، وهذا يعني أن الأيونات Cl^-، Na^+ لا يؤدي وجودها في الماء إلى تغيير رقمه الهيدروجيني.

٢- أملاح مشتقة من حوامض ضعيفة وقواعد قوية: محلولها المائي قاعدي، مثل سيانيد البوتاسيوم KCN، ومحلول إيثانوات الصوديوم CH_3COONa ذو التأثير القاعدي، إذ أن إذابة CH_3COONa في الماء يسبب اختلافاً في تركيز كل من OH^-, H_3O^+، وكما نعلم أن ملح إيثانوات الصوديوم مادة أيونية تتفكك في الماء كما يأتي:

$$CH3COONa_{(s)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

وعرفنا أن وجود أيونات Na^+ في الماء لا يغير من رقمه الهيدروجيني ولكن الأيون CH_3COO^- هو قاعدة حسب نظرية برونستد لوري، وهذه القاعدة قوية نسبياً لأنها قاعدة مرافقة لحامض ضعيف هو حامض الإيثانويك لذلك فإن لأيون الإيثانوات ميلاً لاستقبال البروتون من الماء لتكوين حامض الإيثانويك، الذي يستطيع إلى حد ما أن يحتفظ بالبروتون، كما يتكون أيضاً أيون OH^- كما يتضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ويؤدي التفاعل السابق إلى زيادة $[OH^-]$ وبالتالي نقص في $[H_3O^+]$ أي يرتفع الرقم الهيدروجيني (pH) نحو الجانب القاعدي ($pH > ٧$).

يســمى التفاعل السابق التميه ويقصد به تفاعل الأيونات مع الماء لتكوين أيونات OH^- أو H_3O^+ أو كليهما.

٣- أمــلاح مشتقة من حوامض قوية وقواعد ضعيفة: محلولها المائي حامضي مــثل كلوريد الأمونيوم NH_4Cl، فعند إذابة ملح NH_4Cl في الماء فإن محلوله يكــون حامضي التأثير ($pH < ٧$)، إذ يتفكك الملح في الماء إلى أيونات NH_4^+ , Cl^- وكمــا عرفــنا فإن أيونات Cl^- لا تغير قيمة الرقم الهيدروجيني للماء، أما الأيــون NH_4^+ فهو حامض مرافق لقاعدة ضعيفة يتميه في الماء وفق المعادلة الآتية:

$$NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

أي ينــتج مــن تفــاعل التميه أيونات H_3O^+ التي تعزى إليها الصفات الحامضية للمحلول.

٤- أملاح مشتقة من حوامض ضعيفة وقواعد ضعيفة: هناك احتمالين لطبيعة محلولها المائي:

أ- متعادل، إذا كان ($Kb = Ka$).

ب- يتبع الأقوى إذا كان ($Kb \neq Ka$).

التحلل المائي للأملاح:

هــو تفــاعل فــي حالة توازن أيوني بين الأيون الموجب أو السالب أو كليهما مع الماء، وتكون محلول حامضي أو قاعدي أو متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية.

الأملاح المائية:

هـــي الأملاح التي يدخل الماء في تركيبها ويكسب بلوراتها ألواناً خاصة مثل كبريتات النحاس المائية الزرقاء $CuSO_4 \quad 5H_2O$ ويدعى الماء الذي يدخل في تركيبها بماء التبلور.

التزهر:

هي عملية فقدان الملح المائي ماء تبلوره وغالباً يتغير لونه الخاص مثل تزهر كبريتات النحاس المائية الزرقاء حيث تتحول إلى اللون الأبيض عند فقدها ماء تبلورها.

التميع:

هي عملية امتصاص بعض الأملاح للرطوبة من الجو والإذابة فيها تميع ملح كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$.

ماء التبلور:

هـــو المـــاء الـــذي يدخل في تركيب بعض الأملاح ويكسبها ألواناً خاصة.

الدلائل:

هـــي مركبات كيميائية تذوب في الماء أو في سوائل أخرى فتصبح على هيـــئة محلول يسمى الصبغة – مثل صبغة الفينولفثالين وصبغة المثيل البرتقالي وصبغة زهرة الشمس الزرقاء والحمراء.

فائدة الدلائل:

هـــي الـــتعرف علـــى طبيعة المحلول فيما إذا كان حامضاً أو قاعدياً أو متعادلاً عن طريق ألوان هذه الدلائل في هذه المحاليل.

الدليل	لونه في المحلول الحامضي	لونه في المحلول القاعدي	لونه في المحلول المتعادل
زهرة الشمس	أحمر	أزرق	بنفسجي
الفينولفثالين	عديم اللون	أحمر وردي	عديم اللون
المثيل البرتقالي	أحمر	أصفر	برتقالي

مقياس الحموضة والقاعدية:

تقــاس شدة حموضة أو قاعدية محلول بواسطة جهاز مقياس الحموضة الــ (PH) والذي يكون مدرجاً من (صفر – ١٤) درجة حيث يكون :

١- المحلول حامضي ذات قيم (PH) تتراوح من صفر – ٧.

٢- المحلول قاعدي ذات قيم (PH) تتراوح من ٧ – ١٤ .

٣- المحلول متعادل ذات قيم (PH) تساوي (٧) تماماً.

ملاحظات:

- تزداد الحامضية كلما قلت قيمة (PH)، أي أن المحلول ذات قيمة PH (صفر) أكثر حامضية من المحلول ذات قيمة ١، ٢،
- تزداد القاعدية كلما زادت قيمة (PH)، أي أن المحلول ذا قيمة (PH) (١٤) أكثر قاعدية من المحلول (PH) له ١٣، ١٢،

الماء النقي قيمة (PH) له = ٧ أي أنه محلول متعادل.

الأيون المشترك:

وهــو الأيــون الذي يطلقه الكتروليت القوي ليقلل من تفكك الكتروليت الضعيف وهو يشابه أحد نوعي الأيونات التي يطلقها الالكتروليت الضعيف.

تأثير الأيون المشترك:

لنفــترض أن لدينا محلول الحامض الضعيف كحامض الإيثانويك الذي يحتوي على أيون الهيدرونيوم H_3O^+ وأيون الإيثانوات CH_3COO^- في حالة

اتزان مع جزيئات الحامض غير المتأينة:

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^-_{(aq)}$$

$$\frac{[CH_3COO]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = Ka$$

والآن ماذا يحدث لقيمة PH عند إضافة بلورات ملح إيثانوات الصوديوم CH_3COONa إلى محلول الحامض؟

نعلم أن إيثانوات الصوديوم مادة تتفكك في الماء كالآتي:

$$CH_3COONa_{(s)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

ونتيجة لذلك فإن تركيز أيون الإيثانوات CH_3COO في المحلول سوف يزداد. وحيث أن قيمة Ka ثابتة (عند درجة حرارة ثابتة).

وحسب قاعدة لي- شاتلييه فإن الاتزان في التفاعل أعلاه سيندفع نحو اليسار (أي يرجح التفاعل الخلفي) للتقليل من تركيز CH_3COO الناتج عن الملح، ولذلك فإنه لكي يندفع نحو اليسار فإنه ستتحد بعض أيونات CH_3COO^- مع بعض أيونات H_3O^+ التي بدورها سوف يقل تركيزها، وبالتالي:

١- سوف يزداد تركيز الحامض CH_3COOH.

٢- سوف تزداد قيمة PH للمحلول (تناسب عكسي).

استنتاج:

إن إضافة أيون مشترك (أيون إيثانوات) -CH3COO إلى محلول الحامض (الإيثانويك) CH3COOH قد أدّى لتغيّر قيمة PH للمحلول (زادت قيمة PH).

إن أيون -CH3COO هو أيون مشترك لكل من الحامض CH3COOH

والملح المضاف CH3COONa، وإن إضافة أيون مشترك (إيثانوات مثلاً) إلى محلول الحامض الضعيف (حامض الإيثانويك) قد أدى إلى زيادة قيمة PH لمحلول الحامض.

ويمكن توضيح أثر الأيون المشترك حسابياً في المثال التوضيحي الآتي:

مثال:

احسب قيمة PH لكل من:

أ- محلول حامض الإيثانويك بتركيز (٠,٢مول/لتر) Ka = ١,٨×١٠$^{-٥}$.

ب- محلول مكون من حامض الإيثانويك (٠,٢مول/لتر) وإيثانوات الصوديوم (٠,٣مول/لتر).

الحل:

أ- معادلة تأين الحامض في الماء هي:

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

وإذا اعتبرنا أن مقدار ما يتأين من الحامض هو (س مول/لتر) فإن:

$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] =$ س مول/لتر.

وباعتبار أن مقدار ما يتأين من الحامض قيمة صغيرة بالمقارنة مع تركيز الحامض لذلك فإن:

$[CH_3COOH] =$ ٠,٢ مول/لتر.

وبالتعويض في العلاقة $Ka = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

١,٨ ×١٠-٥ = $\frac{\text{(س) (س)}}{٠,٢}$

∴ س = $[H_3O^+] =$ ١,٩ ×١٠$^{-٣}$ مول/لتر.

PH = -لو (١,٩×١٠$^{-٣}$) = ٢,٧٢

ب- يتفكك ملح إيثانوات الصوديوم كلياً في الماء:

$$CH_3COONa_{(s)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

وبإهمـــال $[CH_3COO^-]$ الـــناتج من تأين الحامض وإهمال مقدار ما ينقص من $[CH_3COOH]$ بسبب التأين يمكن اعتبار أن:

$[CH_3COO^-]$ = ٠,٣ مول/لتر.

$[CH_3COOH]$ = ٠,٢ مول/لتر.

وبالتعويض في تعبير ثابت تأين الحامض Ka:

$$١,٨\times١٠^{-٥} = \frac{(٠,٣)\ [H_3O^+]}{(٠,٢)}$$

$[H_3O^+]$ = ١,٢ ×١٠$^{-٥}$ مول/لتر.

PH = -لو (١,٢ ×١٠$^{-٥}$) = ٤,٩٢

نلاحـــظ أن إضافة الأيون المشترك (CH_3COO^-) إلى محلول الحامض قد أدى إلى خفض تركيز H_3O^+ لتتغير قيمة pH من ٢,٧٢ إلى ٤,٩٢ .

أهمية الأيون المشترك:

١- يستفاد من هذه الظاهرة في الكيمياء التحليلية عند ترسب أيون معين.

٢- في المحاليل المنظمة (محاليل بفر).

المحلول المنظم "محلول بفر":

هـــو المحلول الذي يحافظ على الرقم الهيدروجيني PH تقريباً، حيث لا يتغـــير تركـــيز $[H_3O^+]$ كثيراً فيه عند إضافة كميات قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية إليه.

أنواع محاليل بفر:

١ - حامض ضعيف وملحه:

أ-عند إضافة قليل من حامض قوي إليه:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

حامض قوي

يــزداد تركــيز أيونات H^+ فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد أيونات الخــلات مع أيونات H^+ المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي- شاتلييه وبذلك لا يتغــير تركــيز H^+ كثيراً ويكون تغير الــ PH طفقاً فيحافظ المحلول على رقمه الهيدروجيني تقريباً.

ب-عند إضافة قليل من قاعدة قوية إليه:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

قاعدة قوية

يقل تركيز أيونات H^+ فينحرف التفاعل نحو اليمين حيث تتحد مع أيونات OH^- لتكوين الماء فيزداد تفكك حامض الخليك للتعويض عن H^+ المستهلك حسب قاعدة لي شاتليه فلا يتغير تركيز H^+ كثيراً ويكون تغير PH طفيفاً.

٢ - قاعدة ضعيفة وملحها:

أ-عند إضافة قليل من حامض قوي: تنطبق نفس معلومات النوع الأول أعلاه

على النوع الثاني هذا.

ب-عند إضافة قليل من قاعدة قوية.

ملاحظات:

١- يعتبر دم الإنسان محلول بفر معقد التركيب، PH الدم = ٧,٤ وأي تغير محسوس في قيمة PH الدم يسبب حالات مرضية شديدة.

٢- يعتبر ماء البحر محلول بفر قيمة PH له تتراوح بين (٨,١ ٨,٣).

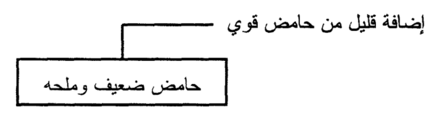
٣- يستعمل قانون التخفيف الذي مر بنا سابقاً ($ح_١ × ت_١ = ح_٢ × ت_٢$) عند حساب تركيز ما بعد التخفيف، مثلاً عند إضافة حجم صغير مثل ١ مل تركيزه عالي مثل ١٠ مولاري إلى حجم كبير مثل لتر (١٠٠٠) مل فنحسب التركيز الجديد بعد التخفيف.

خطوات حل أسئلة محاليل بفر:

١- نحسب PH1 قبل الإضافة بتعويض التراكيز الأصلية (المعطاة في السؤال) في أحد قانوني الأيون المشترك.

٢- نحسب PH2 بعد الإضافة بتعويض التراكيز الجديدة (الت نحسبها كما يلي): في أحد قانوني الأيون المشترك.

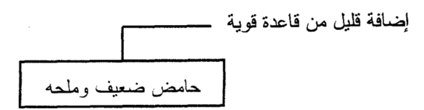
الحالة الأولى:



[الحامض]= الجديد = [الحامض الضعيف] +$[H^+]$ الناتج من الحامض القوي المضاف.

[الملح] = الجديد بالعكس = [الملح] المعطى الناتج من الحامض القوي المضاف.

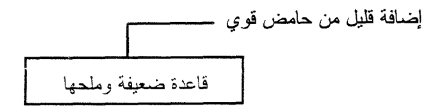
الحالة الثانية:



[الحامض]= الجديد = [الحامض الضعيف] +[OH^-] الناتج من الحامض القوي المضاف.

[الملح] الجديد بالعكس = [الملح] + الناتج من القاعدة القوية القاعدة المضافة.

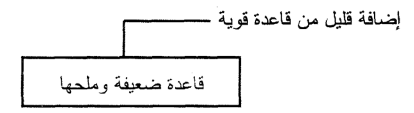
الحالة الثالثة:



[القاعدة]الجديدة = [القاعدة]الضعيفة [H^+] الناتج من تفكك الحامض القوي المضاف.

[الملح]الجديد = [الملح] [H^+] الناتج من تفكك الحامض القوي المضاف.

الحالة الرابعة:



[القاعدة]الجديدة = [القاعدة]الضعيفة [OH^-] الناتج من القاعدة القوية.

[الملح]الجديد بالعكس = [الملح] + [OH^-] الناتج من القاعدة القوية.

مثال:

لتر من محلول منظم يحتوي (٠,١ مول) من حامض البنزويك C_6H_5COOH، (٠,٢ مول) من بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa جد التغير في PH المحلول بعد إضافة (٠,١ مول) من حامض HCl إليه علماً أن Ka

لحامض البنزويك = ٤,١٩، ولو٢ = ٠,٣، ولو٥ = ٠,٧

الحل:

حساب PH قبل الإضافة: (بتعويض التراكيز الأصلية):

PH = Ka للحامض + لو $\frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحامض}]}$

= ٤,١٩ + لو $\frac{٠,٢}{٠,١}$

= ٤,١٩ + ٠,٣ = ٤,٤٩ قبل الإضافة.

حساب PH بعد الإضافة: (بتعويض التراكيز الجديدة):

[الحامض]$_{\text{الجديد}}$ = ٠,١ + ٠,١ = ٠,٢ مولاري

[الملح]$_{\text{الجديد}}$ = ٠,٢ ٠,١ = ٠,١ مولاري

PH = Ka للحامض + لو $\frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحامض}]}$

= ٤,١٩ + لو $\frac{٠,١}{٠,٢}$

= ٤,١٩ + لو

= ٤,١٩ + لو١ $\frac{١}{٢}$ ٤,١ + صفر ٠,٣

= ٣,٨٩ بعد الإضافة

Δ PH = PH2 PH1

= ٣,٨٩ ٤,٤٩ = – ٠,٦٠ التغير طفيف لأنه محلول بفر.

ملاحظة:

الحجم في هذا المثال ١ لتر ∴ عدد المولات = المولارية

ثابت حاصل الذوبان:

هـــو عدد ثابت يمثل حاصل ضرب تراكيز الأيونات الناتجة في توازن ذوبان في المحلول المائي المشبع كل تركيز مرفوع إلى أس يمثل عدد الأيونات في معادلة التأين لملح شحيح الذوبان في الماء بدرجة حرارة معينة.

التعبير عن ثابت حاصل الذوبان (ك ذ):

أمثلة:

$$AB \rightleftharpoons A^{+} + B^{+}$$

$$MGF_2 \rightleftharpoons MG^{+2} + 2F^{-}$$

ك ذ = $[Mg^{+2}]$ ${}^{٢}[F]^{-}$

$$AgS \rightleftharpoons 2Ag^{+} + S^{-2}$$

ك ذ = $[Ag^{+}]^{٢}$ $[S^{-2}]$

س ذ = س ت $\quad Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl^{-}$

في المحلول المشبع راسب مشبع ذائب

ذوبان

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

راسب ترسيب ذائب

ك = $\dfrac{[Ag^{+}]\,[Cl^{-}]}{[AgCl]}$

∴ ك × $[AgCl] = [Ag^{+}]\,[Cl^{-}]$

ثابت | ثابت

ك ذ = $[Ag^{+}]\,[Cl^{-}]$ ثابت الذوبان

ملاحظات في حسابات ك ذ:

١- **قابلـــية الذوبـــان:** هي عدد مولات أو غرامات الملح الشحيح الذوبان في الماء التـــي تشـــبع حجماً معيناً (لتر) مثلاً من المحلول بدرجة حرارية معينة، والتي تمثل قيمة (س) في الفرضية، وتمثل وحدة التركيز المولاري عند التعويض في علاقة ك ذ ولا يجوز تعويضها بوحدة التركيز الغرامي (عدد الغرامات في لتر من المحلول).

$$ن = \frac{و}{ج} \quad أو\ التركيز\ المولاري = \frac{التركيز\ الغرامي}{الوزن\ الجزيئي}$$

$$أو\ قابلية\ الذوبان\ (مول/لتر) = \frac{قابلية\ الذوبان\ (غم/لتر)}{الوزن\ الجزيئي}$$

٢- عـــندما يعطي أو يطلب السؤال ك ذ أو قابلية الذوبان فالملح شحيح الذوبان بالماء ($\rightleftharpoons$) وعندما لا يعطيهما أو يطلبهما فالملح كثير الذوبان بالماء ($\longrightarrow$).

٣- مـــر سابقاً إن جميع أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم كثيرة الذوبان مع العلم إن هناك أملاح أخرى كثيرة الذوبان مثل $Ca\ Cl_2$ و $AgNO_3$.

٤- مر سابقاً إن الأيون المشترك يزيد من ترسيب الملح شحيح الذوبان فيقلل من قابلـــية ذوبانه حسب قاعدة لي – شاتلييه ويجب تحاشي إهمال الأيون الناتج من تفكك الملح الشحيح الذوبان والذي يشبه الأيون المشترك .

$$AgCl_{(s)} \underset{ترسيب}{\overset{ذوبان}{\rightleftharpoons}} Ag^+ + Cl^-$$

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

٥- نكتـــب معادلة تأين واحدة للملح الشحيح الذوبان عندما يكون المحلول مشبع (أي في الماء النقي) ونكتب معادلتين عند وجود أيون مشترك الأولى لتأين الملح الشحيح الذوبان ($\longrightarrow$) والثانية للملح الكثير الذوبان بالماء ($\longrightarrow$).

٦- **الحاصل الأيوني**: وهو حاصل ضرب تراكيز الأيونات الناتجة من تفكك ملح شحيح الذوبان كل منها مرفوع إلى أس مثل عدد الأيونات في المعادلة ونقارن الحاصل الأيوني مع قيمة ك ذ حيث:

أ- إذا كان الحاصل الأيوني = ك ذ فالمحلول مشبع (في حالة توازن ذوبان) أي أن:

سرعة الترسيب = سرعة الذوبان

ب- إذا كان الحاصل الأيوني أصغر من ك ذ فالمحلول تحت الإشباع لذلك يذوب الملح (أمامي) حتى يتساوى الحاصل مع ك ذ فيتوقف الذوبان.

ج- إذا كان الحاصل الأيوني أكبر من ك ذ فالمحلول فوق الإشباع لذلك يترسب الملح (خلفي) حتى يتساوى الحاصل مع ك ذ فيتوقف الترسيب.

أسئلة:

س١: علل ما يأتي:

١- يعتــبر حامض الخليك CH_3COOH حامض أحادي البروتون بالرغم من احتوائه على أربعة ذرات هيدروجين؟

٢- لا يعتبر سكر العنب $C_3H_{12}O_6$ وغاز الميثان CH4 حوامض بالرغم من احتوائهما على ذرات هيدروجين؟

٣- لا يعتــبر كحــول الأثــيل C_2H_5OH قاعدة رغم احتوائه على مجموعة هيدروكسيد؟

٤- يعتــبر ثنائــي أوكسيد السليكون SiO_2 أوكسيد حامضي بالرغم من أنه لا يذوب في الماء ولا يغير لون زهرة الشمس ؟

٥- يعتــبر أوكسيد النحاس CuO قاعدي بالرغم من أنه لا يذوب في الماء ولا يغير لون زهرة الشمس؟

أجوبة:

ج١:

١- لأن ذرة هيدروجين واحدة فقط وهي الأخيرة في صيغة الحامض هي التي تتأين وتسبب الحامضية.

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

٢- لأن جزيئات هذه المواد تكون ذرات الهيدروجين فيها غير قابلة للتأين في الماء وبذلك لا تتحرر أيونات الهيدروجين التي تسبب الحامضية.

٣- لأن مجموعة الهيدروكسيد في جزيئة الكحول غير قابلة للتأين في الماء.

٤- لأنه يتفاعل مع القواعد مكوناً أملاح السيلكات وماء.

٥- لأنه يتفاعل مع الحوامض مكوناً أملاح النحاس II وماء.

س٢: ما الذي يسبب القاعدية؟

ج٢: إن سبب القاعدية هو وجود أيون الهيدروكسيد OH^{-1} الناتج من تفكك القاعدة في الماء.



الفصل الثالث

الكيمياء العضوية

الكيمياء العضوية

هـــي إحدى فروع علم الكيمياء الذي يختص بدراسة المركبات العضوية التـــي يكون الكربون عنصراً أساسياً فيها يليه الهيدروجين وعناصر أخرى مثل الأوكسجين والنيتروجين وغيرها.

وقد عرفت الكيمياء العضوية في عام ١٨٥٠م على أنها كيمياء المركبات التي تنشأ بفعل قوة حيوية داخل جسم الكائن الحي لذا أطلق عليها اسم العضوية.

ثم أخذ هذا التعريف بالتطور حتى عام ١٩٥٥م عندما تمكن الكيميائيون مـــن تحضير مركبات عضوية جديدة، وكانت هذه المركبات لا تمت بصلة إلى الـــنظام الحـــي، فأصـــبحت الكيمياء العضوية تعرف على أنها كيمياء مركبات الكربون، وكان هذا التعريف فيه خطأ أيضاً لأن عدداً قليلاً من مركبات الكربون كثانـــي أوكســـيد الكـــربون CO_2، وكـــربونات الصوديوم Na_2CO_3، وسيانيد البوتاسيوم KCN تعتبر مركبات غير عضوية.

ويتميز الكربون بخصائص تميزه عن باقي عناصر الجدول الدوري، لأن ذراته لها القدرة على الارتباط تساهمياً معاً أو مع عناصر أخرى بطرق متعددة مما ينتج عنه تكوين عدد غير محدود من المركبات التي تتدرج من أبسطها وهو الميثان CH_4 إلى مركبات أعقد وهي الأحماض النووية.

وتعتمد معظم الدراسات العلمية على مبادئ الكيمياء العضوية كالدراسات التـــي تتعلق بالنباتات والحيوانات أو الكائنات الدقيقة بالإضافة إلى حقول علمية أخرى كعلم الأدوية، الكيمياء الحيوية والزراعة وغيرها.

وتـــتكون المركـــبات العضوية بشكل أساسي من الكربون بالإضافة إلى إمكانية تواجد عناصر أخرى كالهيدروجين أو الأوكسجين أو النيتروجين ونسب قليلة من الفسفور والكبريت.

المميزات العامة للمركبات العضوية:

١- تحتوي على الكربون في تركيبها كعنصر أساسي يليه الهيدروجين وعناصر أخرى.

٢- قابلة للاحتراق وتتحلل بالتسخين.

٣- غالباً ما ترتبط ذراتها بأواصر تساهمية.

٤- الكثير منها لا يذوب في الماء ولكنها تذوب في السوائل العضوية كالأيثر والأسيتون وغيرها.

الأواصر بين ذرات الكربون في المركبات العضوية :

هي أواصر تساهمية، ويكون الارتباط بين ذرات الكربون إما:

١. بشكل سلاسل مفتوحة:

أ- مستقيمة (مستمرة).

ب- متفرعة (متشعبة).

٢. بشكل سلاسل مغلقة (حلقية).

ملاحظة:

١- إذا كان الارتباط بين ذرات الكربون في المركب العضوي بأواصر تساهمية مفردة عندها يكون المركب مشبع (غير فعال).

مثل الميثان CH_4 والإيثان C_2H_6.

٢- إذا كان الارتباط بين ذرتي كربون في المركب العضوي بأصرة تساهمية مزدوجة أو ثلاثية عندها يكون المركب غير مشبع (فعال).

مثل الإيثلين C_2H_4 والأستيلين C_2H_2.

الأواصر في المركبات العضوية:

١- تهجين SP^3 "بناء جزيء الميثان CH_4":

في التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون نجد أن عدد الإلكترونات = ٦.

فـــإذا توقعنا أن هنالك أواصراً تساهمية بين الكربون والهيدروجين فإن الإلكترونيـــن المفرديـــن من الكربون ينشآن آصرتين تساهميتين مع ذرتين من ذرات الهيدروجين مكوناً جزيء الميثلين CH_2.

إنـــنا نعـــرف أن أبسط مركب كربوني هو الميثان CH_4، وأن الكربون يكون في معظم مركباته رباعي التكافؤ، فكلما ازدادت الأواصر في الذرة ازداد ثـــباتها، لذلـــك وحتى يكوّن الكربون أربعة أواصر متكافئة لابد من وجود أربع مدارات متماثلة يدور في كل منها إلكترون مفرد، تتواجد في المستوى الخارجي للـــذرة، لذلك يلجأ الكربون للتهجين أي مزج مدارات ذرية مما ينتج عنه نشوء مدارات جديدة متماثلة في الشكل والطاقة تتفوق على المدارات غير المهجنة.

فتهجيـــن الكـــربون يتضـــمن رفع إلكترون من المدار 2S ليصبح لدى الكـــربون أربعـــة إلكترونات مفردة تشكل الأواصر المطلوبة، وبما أن المدارات الأربعـــة الناتجة تكون متماثلة في الشكل والطاقة فسنرمز لها بنفس الرمز SP^3 لأنهـــا نتجـــت من ٢٥% من مدارات S و ٧٥% من مدارات P ويباعد بينها زوايا مقدار كل منها ١٠٩,٥°.

وتتشـــكل الأواصر التساهمية الأربعة نتيجة تداخل كل مدار من مدارات SP^3 مـــع مـــدار مـــن 1S من ذرة هيدروجين، فتشكل معاً هرم رباعي الأوجه منتظم.

٢- تهجين SP^2 "بناء جزيء الإيثلين":

عـــندما تتصل ذرة الكربون بثلاث ذرات أو مجموعات مجاورة لها من الـــذرات فإنهـــا تلجأ إلى تهجين من SP^2، ويتضمن هذا النوع من التهجين رفع إلكترون من المدار 2S إلى المدار 2P فينتج عنه ثلاثة مدارات جديدة من نوع

SP^2، وتكـــون هذه المدارات متماثلة في الشكل والطاقة وتقع في مستوى واحد يباعد بينها زوايا تبلغ كل منها ١٢٠°.

ويـــبقى لـــذرة الكربون مدار من نوع 2P يكون عمودياً على المستوى الـــذي تقـــع فـــيه المدارات المهجنة التي يرمز لها بالرمز SP^2 لأنها نتجت من مشاركة ٢٥% من مدارات S و٥٠% من مدارات P.

ووفقـــاً لهذا التهجين ترتبط ذرتي الكربون المتجاورتين معاً بآصرة قوية من نوع δ تنتج عن تداخل مداري $SP^2 - SP^2$ بالإضافة إلى آصرة أضعف من نوع Π تنتج عن تداخل مداري $P_z - P_z$ غير المهجنة.

وينـــتج تـــرابط كل من ذرتي كربون مع ذرة الهيدروجين المجاورة من تداخل مداري SP^2 من الكربون مع 1S من الهيدروجين في آصرة من نوع δ.

٣- تهجين SP "بناء جزيء الأستيلين":

عـــندما تتصل ذرة الكربون بذرتين أو مجموعتين متجاورتين لها فإنها تلجـــأ إلـــى تهجين من نوع SP ويلاحظ في هذا النوع من الترابط وجود آصرة ثلاثية بين ذرتي الكربون المتجاورتين.

وينـــتج هذا النوع من التهجين عن رفع إلكترون (من ذرة الكربون) من المـــدار 2S إلى المدار 2P لينتج مدارين جديدين من نوع SP يكونان متشابهين في الشكل والطاقة، ويباعد بينهما زاوية مقدارها ١٨٠°.

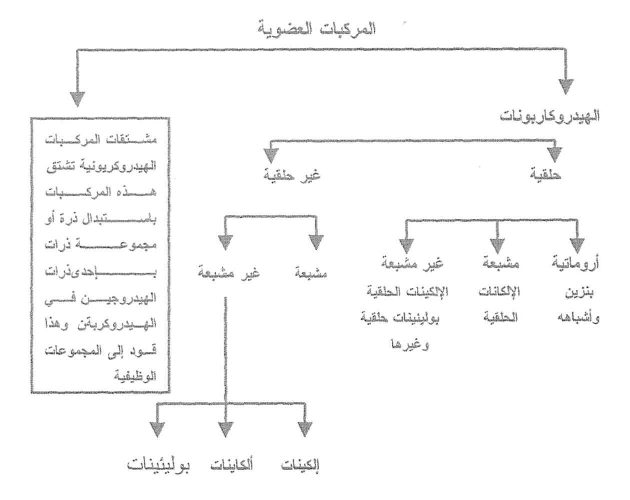
وتنشأ وفق هذا التهجين آصرة تربط بين ذرتي الكربون المتجاورتين من نوع δ ناتجة من تداخل مداري SP – SP، بالإضافة إلى آصرتين من نوع Π تنـــتجا من تداخل المدارات $(P_y - P_y)$ و $(P_z - P_z)$ غير المهجنة جانبياً أحدهما فوق محور الجزيء وتحته والأخرى على جانبيه من الأمام ومن الخلف.

أما الأواصر التي تربط كل ذرة كربون مع ذرة الهيدروجين المجاورة فتنتج من تداخل مداري SP من الكربون مع 1S من الهيدروجين في آصرة من نوع δ.

أنواع المركبات العضوية:

تمـتاز المركبات العضوية بتعدد أنواعها وخصائصها ولتسهيل دراستها فقـد تـم تقسيمها إلى مجموعات تتضمن كل منها فئة من المركبات التي تكون متشـابهة فـي صفات معينة، وقسمت هذه المجموعات إلى فئات أصغر تتضمن مركـبات يتكون بناءها من المجموعة الوظيفية التي يقصد بها ذرة أو مجموعة ذرات تحدد الخصائص الكيميائية للمركب.

والمخطط التالي يمثل أنواع المركبات العضوية:



١- الهـيدروكربونات المشـبعة: هي التي ترتبط ذرات الكربون فيها بأواصر تساهمية مفردة وتكون غير فعالة مثل الميثان والإيثان.

٢- الهيدروكربونات غير المشبعة: هي التي ترتبط ذرتي كربون فيها بأصرة تساهمية ثنائية أو ثلاثية وتكون فعالة مثل الإثيلين والإستيلين.

والجدول التالي يبين بعض المجموعات الوظيفية الشائعة:

المجموعة الوظيفية	مثال
١- الآصرة الثنائية C = C	إيثين $H_2C{=}CH_2$
٢- الآصرة الثلاثية -C ≡C-	استيلين HC≡HC
٣- الهاليد -C -X	كلوروميثان CH_3Cl
٤-الكحول -C-OH	إيثانول CH_3CH_2OH
٥-الإيثر -C-O -C -	ثنائي مثيل ايثر CH_3OCH_3

الهيدروكربونات المشبعة:

الالكانات:

تعتبر الالكانات هيدروكربونات (أي مركبات حاوية على كربون وهيدروجين فقط) مشبعة (أي تحتوي على أواصر أحادية (C−C)، وتكون صيغة الالكانات العامة CnH_2n^{+2}، وتقسم إلى سلاسل مستقيمة عادية وسلاسل متفرعة.

السلاسل المستقيمة العادية (ء- الكان):

يمثل الميثان CH_4 أبسط هذه الالكانات يليه الإيثان C_2H_6 ثم البروبان C_3H_6، وهكذا، فالسلسلة المستقيمة تتضمن اتصال وحدات $(-CH_2)$ المتتابعة في سلسلة متصلة تبدأ بـ CH_3 وتنتهي CH_3 كما في الصيغة التالية: $CH_3(CH_2)nCH_3$، حيث n =عدد وحدات $-CH_2$.

إن وجود أكثر من صيغة بنائية تختلف في ترتيب الذرات لصيغة جزيئية واحدة تعرف بالتصاوغ، والمركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها

تختلف في صيغها البنائية تعرف بالمصاوغات. وظاهرة التصاوغ شائعة جداً في المركبات العضوية.

مجموعة الألكيل:

وهـــي المجموعات التي تنتج عن فقدان ذرة هدروجين من الألكان، كما فـــي الميـــثل ($-CH_3$)،وتعتبر مجموعة الألكيل مشتقة من الميثان CH_4 ألكان، وتستخدم كمجموعات مساعدة في تسمية المركبات العضوية.

تسمية الألكانات:

كانـــت المركبات العضوية في حداثة علم الكيمياء العضوية تستخدم دون أي معرفة بتركيبها البنائي، وأطلق عليها تسميات تبعاً لأصولها أو خصائصها أو لأســـماء علمـــاء عرفوها، فالمنتول مثلاً هو مركب عضوي سمي بذلك اعتماداً على زيت المنت الذي يشتق منه، واستمر الأمر كذلك حتى كان اجتماع الاتحاد الدولي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) في جنيف حيث اتفق العلماء على وضـــع أسس وقواعد بسيطة منطقية لتسمية المركبات العضوية بعد أن اعتمدوا فكـــرة لكل مركب عضوي هيكل بنائي خاص به، تضاف عليه مجموعات بديلة وأخرى وظيفية تمثل مركز نشاط المركب.

تسمية المركبات الألكانية :

تعتـــبر الألكانـــات مركـــبات ألفاتـــية (مركـــبات عضوية غير حلقية) هيدروكربونية مشبعة.

يـــتكون اسم المركب الألكاني من مقطعين يدل المقطع الأول على عدد ذرات الكربون في السلسلة ويدل المقطع الثاني على أن المركب مشبع.

وكمـــثال على ذلك مركب البنتان فالمقطع الأول فيه (بنت) يدل على أنه يحتوي على خمسة ذرات كربون والثاني (ان) يدل على أنه ألكان.

قواعد تسمية الألكانات وفقاً لنظام (IUPAC):

١- تختار أطول سلسلة هيدروكربونية متصلة.

أ- يحدد اسم الألكان الذي يمثل أطول سلسلة هيدروكربونية متصلة.

ب- تختار السلسلة ذات الفروع الأكثر في المركب الحاوي على سلسلتين لهما نفس الطول.

٢- تعطى ذرات الكربون أرقاماً ابتداءً من الطرف الأقرب للتفرع، وفي حالة تساوي العد من الجهتين (عندما يبدأ التفرع عند نفس ذرة الكربون في كلتا الحالتين) يكون الترقيم بحيث يستخدم مجموع رقمي أقل للدلالة على مواقع الفروع.

٣- ترقم التفرعات من نقاط اتصالها بالسلسلة وتعطى اسماء تدل عليها.

٤- يكتب الاسم كوحدة واحدة مع استخدام الفواصل (،) بين الأرقام والشرطات (-) بين الرقم والاسم.

أ- في حالة وجود أكثر من مجموعة بديلة متشابهة على ذرات الكربون في السلسلة تستخدم المقاطع ثنائي أو ثلاثي لتدل على عددها.

ب- عند كتابة الاسم ترتب المجموعات البديلة وفقاً للترتيب الأبجدي للحروف.

الخواص الفيزيائية للألكانات:

١- الألكانات هي مركبات غير قطبية لذلك تكون قوى الترابط بين وحداتها البنائية ضعيفة.

٢- تكون الألكانات الأربعة الأولى وهي: ميثان، إيثان، بروبان، بيوتان في الحالة الغازية في درجات الحرارة العادية، وتكون الألكانات المكونة من خمسة ذرات كربون وحتى سبعة عشر في الحالة السائلة تحت نفس

الظروف العادية، أما الألكانات المكونة من ثمانية عشر ذرة كربون فما فوق فتكون في الحالة الصلبة.

٣- تزداد درجة غليان الألكانات بمعدل (٣٠°م) مع زيادة وحدة (CH_2) للألكان وذلك بسبب زيادة قوى الترابط بين الوحدات البنائية في الجزيء عند إضافة وحدة أو وحدات إضافية.

٤- تنخفض درجة غليان الألكانات عند وجود التفرعات التي تجعل شكل المركب الألكاني أقرب إلى الشكل الكروي، أما الألكان غير المتفرع فيكون شكله أقرب إلى الشكل الأسطواني ومساحة سطح الكرة أقل من مساحة الأسطوانة إذا تساوتا في الحجم.

٥- ولكون الألكانات مركبات غير قطبية فإنها تذوب في المذيبات غير القطبية أو القليلة القطبية كالألكانات أيضاً أو ثنائي إيثيل إيثر أو البنزين ولكنها لا تذوب في الماء.

الميثان CH_4:

يعتبر غاز الميثان CH_4 من أبسط الألكانات وتظهر صيغته الجزيئية أن ذرة الكــربون مهجــنة SP^3 تكــون أربعة أواصر من نوع δ مع أربعة ذرات هيدروجين تنتج عن تداخل مدارات $S\ P^3$ من ذرة الكربون مع مدار S من ذرة الهيدروجين، مكونة هرماً رباعي الشكل منتظم الأوجه يكون في مركزه الكربون ورؤوسه ذرات الهيدروجين، وتبلغ الزاوية التي تباعد بين كل آصرتين ١٠٩,٥°.

خصائص غاز الميثان:

يتميز غاز الميثان بالخصائص التالية:

١- مركب غير قطبي.

٢- غاز شفاف عديم اللون والرائحة.

٣- قليل الذوبان جداً في الماء ولكنه يذوب في الكحول.

٤- يشتعل بلهب أزرق باهت مكوناً غاز CO_2 وماء.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

٥- لا يتفاعل مع ماء البروم الأحمر حيث لا يزيل لونه الأحمر.

٦- غازخفيف أخف من الهيدروجين، سريع الاشتعال.

٧- يتحول إلى سائل بالضغط والتبريد.

٨- يعتبر قليل النشاط الكيميائي كبقية الألكانات، وذلك لأن الذرات فيها ترتبط بأواصر من نوع δ (أحادية مشبعة) وتتمتع هذه الأواصر باستقرار وثبات فلا تتأثر بالمؤكسدات.

مصادر غاز الميثان الطبيعية:

١- يوجد غاز الميثان بكثرة في البرك والمستنقعات بسبب تجمع المواد النباتية في قاع البرك، وتفسخ المواد العضوية فيها.

٢- يوجد أو ينبعث من شقوق مناجم الفحم.

٣- غاز الميثان هو أحد مكونات الغاز الطبيعي المتصاعد من حقول البترول.

٤- يوجد بنسبة كبيرة في الغاز الطبيعي الناتج من تقطير البترول.

طرق تحضير الألكانات:

١- يمكن تحضير الألكانات مختبرياً من تسخين أملاح الأحماض الكربوكسيلية مع الجير الصودي (وهو عبارة عن خليط من أوكسيد الكالسيوم CaO وهيدروكسيد الصوديوم NaOH) ويحضر وفق المعادلة التالية:

$$RCOO^-Na^+ \xrightarrow[\Delta]{CaOINaOH} R\ \ H + Na_2CO_3$$

ملح حامض كربوكسيلي — ألكان — كربونات الصوديوم

مثال:

$$RCOO^-Na^+ \xrightarrow[\Delta]{CaOINaOH} CH_3CH_3 + Na_2CO_3$$

بروبانوات الصوديوم　　　　　كربونات الصوديوم　إيثان

٢- يمكن تحضير الميثان صناعياً وذلك بإمرار غازي أول أوكسيد الكربون CO والهيدروجين H_2 على مسحوق من مزيج النيكل في درجة حرارة (٢٥٠ْم)، وفق المعادلة التالية:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni,\ 250^{\circ}C} CO + 3H_2$$

أول أوكسيد الكربون　　　　　ميثان

٣- يمكـــن تحضير الميثان بتأثير ماء في محلول حامضي على كربيد الألمنيوم مع التسخين وفق المعادلة التالية:

$$4Al(OH)_3 + 3CH_4 \xrightarrow{\Delta} Al_4C_3 + 12H_2O$$

كربيد الألمنيوم　　HCl　　هيدروكسيد الألمنيوم　ميثان

٤- يحضــــر الميثان في المختبر بتسخين خلات الصوديوم مع خليط هيدروكسيد الصـــوديوم وأوكســـيد أو هيدروكســـيد الكالسيوم ويجمع الغاز بإزاحة الماء إلى الأسفل.

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

هيدروكسيد الكالسيوم+ هيدروكسيد الصوديوم + خلات الصوديوم

٥- يمكن تحضير الألكانات بهدرجة الألكينات والألكاينات بوجود عامل مساعد كالبلاتيـــن Pt، أو البالاديوم Pd، وهذا التفاعل يتضمن إضافة هيدروجين على ذرتـــي الكربون المشتركتان بالآصرة الثنائية أو الثلاثية بحيث تتحول الأواصر غـــير المشـــبعة (Π الثنائـــية أو الثلاثية) إلى أواصر أحادية من نوع δ، وتتم التفاعلات كما في المعادلات التالية:

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Pd} CH_3CH \approx CH_2 + H_2$$

بروبين (ألكين)　　　　بروبان (ألكان)

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Pd} CH_3C = CH + 2H_2$$

بروباين (ألكاين)　　　　بروبان (ألكان)

يتضح لنا من المعادلتين السابقتين اللتين توضحان التفاعل الحاصل أن هدرجة الألكين تحتاج إلى ١مول من الهيدروجين H_2 بينما تحتاج هدرجة الألكاين إلى ٢ مول من الهيدروجين $2H_2$.

تفاعلات الألكانات:

تكــون الألكانات في الحالات الطبيعية غير نشطة كيميائياً ولكنها تخضع للتفاعلات التالية عند تعريضها لظروف معينة:

١ – التفاعل مع الهالوجينات كغاز الكلور، ويحدث هذا التفاعل بوجود الضوء أو الحرارة، ويدعى هذا التفاعل هلجنة الألكانات.

تفاعل الهلجنة $CH_3Cl + HCl \xrightarrow[\Delta]{UV} CH_4 + Cl_2$

ميثان　　　　كلوروميثان

ويــتم تفاعل هلجنة الميثان باستبدال ذرة هيدروجين بذرة كلور من غاز الكلور Cl_2، وهذا التفاعل غير مستقر لذلك يمكن أن يتكرر الاستبدال للمرة الثانية والثالــثة والرابعة بوجود غاز الكلور في التفاعل السابق و X_2 بشكل عام حيث X: I, Br, Cl, F.

$$CH_2Cl_2 + HCl \xrightarrow{UV} CH_3\text{-}Cl + Cl_2$$

كلوروميثان　　　　ثنائي كلوروميثان

$$CHCl_3 + HCl \xrightarrow{UV} CH_2Cl_2 + Cl_2$$

ثنائي كلوروميثان　　　　ثلاثي كلوروميثان (مخدر)

$$CCl_4 + HCl \xrightarrow{UV} CHCl_3 + Cl_2$$

ثلاثي كلوروميثان   رباعي كلوروميثان

(مذيب عضوي)

ويمكن التحكم في تفاعلات الاستبدال وإيقاف التفاعل عند الاستبدال الأول بتقليل تركيز غاز الكلور أو زيادة تركيز الألكان المستعمل في التفاعل.

احتراق الألكانات:

عند تعرض الألكانات لدرجة حرارة أكثر من ٣٠٠ْم فإنها تحترق وينتج عن احتراقها ثاني أوكسيد الكربون CO_2 والماء H_2O وطاقة، كما في المعادلة التالية التي تمثل احتراق الميثان:

$$CO_2 + H_2O + \xrightarrow{UV} CH_4 + 2O_2 \text{ طاقة}$$

الألكانات الحلقية:

تعتبر الألكانات الحلقية هيدروكربونات مشبعة ذات سلاسل مغلقة مشتقة من الألكانات ذات السلاسل المفتوحة بعد فقدها لذرتي هيدروجين، وتكون صيغتها العامة Cn_2Hn.

وأبسط الألكانات الحلقية هو سايكلوبروبان ذو الحلقة الثلاثية يليه سايكلوبيوتان ذو الحلقة الرباعية الذي يزيد عن المركب السابق بوحدة (CH_2) وهكذا.

تسمية الألكانات الحلقية:

١- يعتبر الجزء الحلقي هو الأصل ومجموعات الألكيل المتصلة به مجموعات فرعية ثم تكمل تسمية الألكانات الحلقية وفق ما هو متبع في تسمية الألكانات المفتوحة، ويسبق اسم الألكان إضافة المقطع سايكلو (حلقي).

٢- ترقم الحلقة من الطرف الأقرب للفروع مع مراعاة الترتيب الأبجدي للفروع.

البترول والغاز الطبيعي:

التركيب الكيميائي للنفط الخام:

هــو سائل زيتي القوام كثيف ذو لون أسود مخضر أخف من الماء، وذو رائحــة غــير مقــبولة، وهــو مــزيج معقــد من مركبات عضوية (المركبات الهيدروكربونــية الألفاتــية والأروماتــية بنسبة ٨٠-٩٠% تقريباً) هي مكوناته الرئيســية مــع مقاديــر قلــيلة مــن المركبات العضوية الأخرى الحاوية على النيتروجين والأوكسجين والكبريت

بالإضافة إلى نسبة ضئيلة من أكاسيد الكبريت والنيتروجين.

وأكــثر الهــيدروكربونات الموجــودة في البترول هي الهيدروكربونات الحلقــية مثال سايكلوهكسان، وسايكلوبنتان، ويمكننا اعتبار النفط الخام كمحلول لمئات الهيدروكربونات السائلة والصلبة والغازية.

وللــنفط الخام رائحة غير مقبولة بسبب احتوائه على مركبات كبريتية، وتكــون نوعــية الــنفط الخــام الموجود بالقرب من سطح الأرض (على عمق عشــرات الأمتار) غير جيدة وذلك لفقدانه الكثير من المواد المتطايرة المرغوبة فيها وقد اختلفت النظريات في تفسير أصل النفط الخام والنظرية الأكثر قبولاً هي الــنظرية العضــوية لأن هناك دلائل تؤكد صحة هذه النظرية ومن هذه الدلائل اكتشاف آثار لمتحجرات حيوانية مجهرية بالقرب من الطبقات النفطية.

وقــد فسرت النظرية العضوية أصل تكون النفط الخام من تفسخ المواد النباتــية والحيوانــية لــبقايا نباتات وأحياء مجهرية بحرية ماتت ثم ترسبت في طبقات الأرض عبر عصور جيولوجية غابرة عزلتها عن الهواء ثم توالت عليها الترسبات وبفعل الضغط والحرارة الشديدين في باطن الأرض تكسرت جزيئات البروتين والكربوهيدرات والدهنيات منتجة مركبات هيدروكربونية أبسط تجمعت في شقوق الصخور وبين الحبيبات الرملية حيث تكونت المكامن النفطية تحت

طـــبقات صلدة لا تنفذ من خلالها هذه المواد، أو فوق منطقة مائية وبقيت عائمة عليها.

وتدعـــى عملية حفر البئر النفطي بـــ (الحفر الرحوي) ولا يمكن نقل الـــنفط الخـــام من البئر النفطي مباشرة إلى برج التكرير والبدء بتكريره إلى أجزائه الرئيسية حيث يخلص من بعض الشوائب وهي (الغاز الطبيعي والماء والرمال).

تكرير النفط الخام:

هـــو عملـــية فصل مكونات النفط الخام عن بعضها البعض وتستند على مبدأ التقطير الإتلافي (التجزيئي).

وتتم بتسخين النفط الخام بمعزل عن الهواء إلى حوالي ٤٠٠°م في أبراج خاصة فتنفصل المركبات الخفيفة وتتحول إلى أبخرة وغازات تتصاعد من خلال الـــبرج لتتكاثف الأبخرة كل منها في طبقة من طبقات البرج وبذلك تنفصل إلى الأجزاء الرئيسية بينما تبقى المركبات الثقيلة في أسفل البرج.

ويتم عملية تكرير النفط الخام بالمراحل التالية:

١- يخلص النفط الخام من الماء والشوائب العالقة به إلى وحدات التصفية.

٢- يضخ بخاره إلى أبراج التقطير التجزيئي الضخمة التي يحتوي بعضها على أكثر من ٢٥ وحدة لفصل مكونات النفط المختلفة حسب درجات غليانها حيث تتكثف أبخرة السوائل ذات درجات الغليان الواطئة عند قمة البرج بينما تتجمع مكوناته ذات درجات الغليان العالية أسفل البرج.

٣- إن عمل أبراج التقطير يتركز بالدرجة الأولى على فصل الغازات والكازولين (البنزين) والكيروسين (النفط الأبيض) وزيت الغاز (كاز أويل)، أما الهيدروكربونات الثقيلة فتسحب من أسفل البرج إلى أجهزة تقطير مفرغة.

٤- تزال المواد الكبريتية وخاصة H_2S من الغاز الطبيعي عند إنتاجه من النفط بإمرار الغاز الطبيعي المصاحب لإنتاج النفط في محاليل الإذابة كمحاليل كربونات البوتاسيوم الهيدروجينية الساخنة حيث أن شروط H_2S استعمال الغاز الطبيعي لا تسمح إلا بنسبة ضئيلة جداً من المركبات الكبريتية فيه.

بعض مكونات البترول بعد تكريره واستعمالاتها:

١- **غاز المصافي**: هو مزيج من عدة غازات منها الإيثان وغازي البروبان والبيوتان اللذان يفصلان ويكبسان في أسطوانات خاصة تعرف باسم الغاز السائل يستخدم لأغراض التدفئة والطبخ، ويشكل الميثان ما نسبته ٦٠-٩٠% من الغاز الطبيعي بالإضافة إلى أكاسيد مثل أكاسيد النتروجين والكربون.

٢- **البنزين (الكازولين)**: يستعمل كوقود للمحركات الخفيفة ذات الاحتراق الداخلي مثل محركات السيارات.

وقد أمكن زيادة نسبة الكازولين المستحصل من النفط الخام بسبب الطلب المتزايد على البنزين (الكازولين) وضآلة الكمية المستخلصة منه في عملية التقطير التجزيئي للنفط الخام أدى إلى ضرورة إيجاد طرق أخرى للحصول عليه وتوفيره بكميات كبيرة ومن هذه الطرق:

أ- طريقة التفكك أو التكسير الحراري لجزيئات مكونات النفط الثقيلة.

ب- طريقة التهذيب أو البلمرة.

بالإضافة إلى تحسين نوعيته وسميت بالوقود ضد القرقعة حيث إن عملية القرقعة في المكائن ذات الاحتراق الداخلي التي تعمل بالبنزين (الكازولين) تدل على عدم انتظام عملية الاحتراق داخل الآلة والتي تؤدي إلى خفض كفاءة الوقود وإضرار تصيب المحرك ويمكن تجنب حدوث القرقعة بإحدى طريقتين:

١- خلط الوقود مع رباعي أثيل أو مثيل الرصاص.
٢- إنتاج وقود يحتوي ألكانات متفرعة بنسبة عالية.

س: ما المقصود بعدد الاوكتان للغازولين ؟ وكيف يمكن تحسينه ؟

عدد الاوكتان: هو عدد يستخدم للتعبير عن مدى صلاحية الوقود ومدى ملاءمته للمكائن ذات الاحتراق الداخلي التي تعمل بالبنزين، وإذا كان عدد الاوكتان مرتفعاً (١٠٠) مثلاً كما في الايسو اوكتان دل ذلك على أن الوقود جيد لا يسمح بظهور القرقعة.

أما إذا كان عدد الاوكتان منخفضاً (صفر) مثلاً كما في الهبتان الاعتيادي فإن القرقعة تظهر بوضوح وتكون خطيرة في حالة الهبتان مما يدل على أن الوقود غير صالح.

١- **نفط البيوت (الكيروسين):** والمسمى خطأ بالنفط الأبيض يستخدم لأغراض التسخين والإضاءة وكوقود للطائرات.
٢- **زيت الغاز (الكاز أويل):** يستخدم كوقود للمحركات الثقيلة ذات الاحتراق الداخلي مثل محركات الديزل.
٣- **بقايا النفط:** الإسفلت، القار.
٤- بالإضافة إلى المكونات السابقة يتم الحصول خلال التكرير على ألكانات (غازية) ذات أوزان جزيئية صغيرة كالميثان والإيثان، والبروبان، والبيوتان وألكانات أخرى ذات أوزان جزيئية، وتكون هذه الألكانات خاضعة إلى عدة عمليات تحطيم لتتحول إلى ألكانات ذات أوزان جزيئية صغيرة يمكن الاستفادة منها.

وتكمن الأهمية الصناعية للنفط الخام بالإضافة إلى أهميته كوقود في اعتباره مصدراً رئيسياً لمواد كيميائية عديدة، وهي مواد أولية لصناعات مختلفة مثل الألياف والمنسوجات الصناعية والمطاط والبلاستيك والأصباغ والعقاقير الطبية والمبيدات.

الصناعات البتروكيميائية :

بالإضافة إلى أن عملية التهذيب والتهشيم الحراري والمحفز تولد منتجات تحتوي على نسب عالية من المركبات الأروماتية والألكانات المتفرغة المفيدة كعوامل مضادة للقرقعة إلا أنها تقود أيضاً إلى تكوين مركبات غير مستقرة معرضة للتأكسد والبلمرة مكونة مركبات ثقيلة غير مرغوبة كالأصباغ ولمنع هذه التفاعلات يجب إضافة مانعات التأكسد.

إن الغازات الناتجة تحتوي على هيدروكربونات غير متفرعة كالاثيلين والبروبلين التي تستعمل بشكل واسع في الصناعات الكيميائية والبترولية.

وهذه بعض الأمثلة لمنتجات صناعية من المواد الأولية النفطية:

١- اللدائن والبلاستيكات: مثل بولي اثيلين وبولي بروبلين.

٢- الألياف الصناعية مثل: بوليتين.

٣- المطاط اللاصطناعي: مثل بولي بيوتلين.

٤- المنظفات.

٥- المذيبات كالكحولات.

٦- كيمياويات صناعية ووسطية مثل اثيلين كلايكول.

٧- مضادات الآفات والحشرات والعفن.

٨- أمونيا وميثانول.

البلمرة:

يطلق اسم المبلمرات أو الجزيئات العملاقة على المركبات ذات الوزن الجزيئي الكبير، ويتكون البوليمر من تكرار آلاف الوحدات الصغير (جزء واحد)، ويلزم أن تتوفر في كل جزيئة من جزيئات المادة ما لا يقل عن موضوعين تفاعليين (قادرين على التفاعل) أي أن كل جزيئة تستطيع أن تتفاعل مع جزيئتين أخريتين على الأقل لكي يحصل منها تبلمر، كالحوامض الأمينية

التـــي تكـــون بوليمرات بالتفاعل فيما بينها كما في البروتينات، وكذلك الألكينات (الهيدروكربونات الأثيلينية) حيث أن الأصرة المزدوجة بين ذرات الكربون عند انفتاحها تعطي موضعين تفاعلين:

$$>C = C< \qquad >\dot{C} - \dot{C}<$$

وهناك عوامل رئيسية تعتمد عليها خواص البوليمر هي:

١- طول سلسلة البوليمر (عدد C).

٢- درجة التبلور (أي وجود مناطق تنتظم فيها شعيرات البوليمر كما في البلورة).

٣- مدى التآصر بين سلاسل البوليمر حيث أن زيادة طول سلسلة البوليمر وزيادة درجة التبلور وزيادة التآصر بين السلاسل يقود إلى زيادة القوة الميكانيكية للألياف في البوليمر.

مـــراحل تحويـــل الاثيليـــن إلـــى بولـــي اثيليـــن (بولتين) بوجود أحد البيروكسيدات كعامل مساعد:

١- تفاعل مباشر: يتكون جذر حر جديد يتفاعل.

بيروكسيد $ROOR \longrightarrow 2R\dot{O}$ جذر حر

$$R\dot{O} + CH_2 = CH_2 \longrightarrow ROCH_2 - \dot{C}H_2$$

٢- تفاعل الانتشار:

$$ROCH_2\text{-}\dot{C}H_2 + n(CH_2{=}CH_2) \rightarrow ROCH_2CH_2\ (CH_2\text{-}CH_2)_nCH_2\text{-}\dot{C}H_2$$

٣- تفاعل الانتهاء: الجذر الناتج في تفاعل الانتشار يتفاعل مع $R\dot{O}$ فيعطي:

$$ROCH_2CH_2\ (CH_2 \quad CH_2)_n\ CH_2CH_2OR$$



الألكينات:

تعتــبر الألكيــنات مركبات هيدروكربونات غير مشبعة وذلك لاحتوائها على آصرة مزدوجة من نوع Π.

والصيغة العامة للألكينات هي CnH_2n وأبسطها الإيثين $CH_2 = CH_2$.

الأواصر في الألكينات :

إن كــل ذرة كربون في جزيئة الإيثين هي ذرة مهجنة Sp^2 وتقع آصرة Π فــي الجــزيء أعلـــى وأسفل المستوى الذي يحتوي أواصر δ ، والمقدار التقريبي للزاوية التي تفصل بين كل آصرتين في الجزيء ١٢٠°.

تسمية الألكينات:

اعــتمد نظــام IUPAC فــي تسمية المركبات العضوية حيث تسمى السلسلة المتصلة من الألكينات وفقاً للألكان المقابل لها باستبدال المقطع (آن) في الألكان بالمقطع (ين) للدلالة على الألكين.

خطوات التسمية:

١- تخــتار أطــول سلسلة هيدروكربونية متصلة تتضمن الآصرة المزدوجة $(C = C)$.

٢- تــرقم السلسلة من الطرف القريب للآصرة الثنائية $(C = C)$ إذا لم تكن مــتماثلة من الطرفين فإذا كانت كذلك فيبدأ العد من الطرف الأقرب لأول تفرع.

٣- يجب تحديد موقع الآصرة الثنائية.

٤- لبعض الألكينات أسماء شائعة منها:

صيغة الألكين البنائية	الاسم الشائع	الاسم حسب نظام IUPAC
١) $CH_2 = CH_2$	إيثلين	أيثين
٢) $CH_3CH = CH_2$	بروبلين	بروبين
٣) $CH2 = CH$ (مع CH_3 متفرع)	إيزوبربيلين أو بروبيلين	بروبين

٥- تسـمى الألكينات الحلقية باستبدال المقطع (آن) في نهاية الاسم بالمقطع (ين) للدلالة على الألكين الحلقي.

الخصائص الفيزيائية للألكينات :

تتشابه الخصائص الفيزيائية للألكينات مع خصائص الألكانات الفيزيائية:

١- الألكينات الأربعة الأولى تعتبر في درجات الحرارة العادية، ولكن درجات غليانها تزداد مع زيادة مجموعة (CH_2) حتى تصل إلى ٣٠ْم، ويقلل وجود التفرعات في الألكين من درجة الغليان.

٢- رغم أن الألكينات مركبات قطبية ألا أنها قابليتها على الذوبان في الماء أكثر من الألكانات لوجود إلكترونات الآصرة Π التي ترتبط مع الهيدروجين في جزيء الماء.

تحضير الألكينات:

١- تفاعلات الحذف:

يمكن تحضير الألكينات من:

أ- تفاعلات حذف الكحولات بوجود حامض قوي.

ب- حذف هاليد الألكيل في وسط قاعدي.

ج- حذف جزيء H_2 من الألكانات بوجود الحرارة.

د- حـــذف جــزيء X_2 من المركبات ثنائية الهالوجين (المتجاورة) بوجود عامل مساعد.

أ- حذف الماء (H-OH) من الكحول:

في هذه الطريقة يتم حذف جزيء الماء (H-OH) من ذرتي كربون متجاورتين من الكحول، ويكون حذف ذرة الهيدروجين من ذرة الكربون الأنشط كيميائياً.

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[140^\circ C]{H2SO4} CH_3CH_2OH$$

إيثانول(كحول) 140C إيثيلين (ألكين)

ب-حذف (H-X) من هاليد الألكيل:

يتم في هذه الطريقة حذف الجزيء (H-X): حيث (X: F, Cl, Br, I) من هاليد ألكيل في وسط قاعدي، حيث يتم حذف ذرة الهيدروجين في هذا التفاعل من ذرة الكربون الأنشط كيميائياً.

$$CH_2{=}CH_2 + KBr + H_2O \xrightarrow[\Delta]{} CH_3CH_2Br + KOH$$

برومو ايثان (هاليد ألكيل) إيثيلين (ألكين)

ج-حذف جزيء H_2 من الألكانات بوجود الحرارة:

يتم في هذا التفاعل حذف جزيء H_2 من الألكانات بوجود الحرارة ويتم حذف ذرتي الهيدروجين من ذرتي كربون متجاورتين.

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2CH_3$$

بروبان (ألكان) بروبين (ألكين)

د-حذف جزيء X_2 من المركبات ثنائية الهالوجين بوجود عامل مساعد:

يتم بواسطة هذا التفاعل حذف جزيء X_2 من مركبات ثنائية الهالوجين بوجود عامل مساعد كالخارصين أو المغنيسيوم ويتم حذف ذرتي الهالوجين من ذرتي الكربون المتجاورتين.

٢- تفاعلات الهدرجة:

يتم في تفاعلات هدرجة الألكاينات تحضير الألكينات بوجود عامل مساعد كالبلاتين أو الحديد أو البالاديوم.

$$CH_3CH = CHCH^3 \xrightarrow{Pd} C\text{-}CH_3 + H_2 \equiv CH_3C$$

2 بيوتان(الكاين)   2- بيوتين (ألكين)

الإثيلين C_2H_4:

تحضيره مختبرياً: يحضر من تسخين الكحول الإثيلي مع كمية كافية من حامض الكبريتيك المركز إلى حوالي ١٧٠ْم ويجمع الغاز بإزاحة الماء إلى الأسفل.

$$C_2H_5OH \xrightarrow[\text{المركز}]{H_2SO_4} C_2H_4 + H_2O$$

يسلك حامض الكبريتيك في هذا التفاعل كعامل منتزع لعنصري الهيدروجين والأوكسجين من تركيب الكحول الإثيلي بشكل ماء.

خواص غاز الإثيلين :

١- عديم اللون ذو رائحة طيبة.

٢- لا يذوب في الماء.

٣- يشتعل في الهواء بلهب داخن مضيء مكوناً غاز CO_2 وماء.

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

٤- يتفاعل مع ماء البروم حيث يزيل لونه الأحمر.

استعمالات غاز الإثيلين:

١- يستخدم في تحضير اللدائن (البلاستيك).

٢- يستخدم في انضاج الكثير من الفواكه كالتفاح.

٣- في تحضير الكحول الإثيلي.

الألكاينات:

وهي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على آصرة ثلاثية (-C≡C-) فيها آصرة من نوع δ وآصرتين من نوع Π.

صيغتها العامة C_nH_{2n-2} أبسطها الإيثاين HC≡CH.

الأواصر في الألكاينات:

يشــبه بــناء الآصــرة الثلاثية الإلكتروني بناء الآصرة الثنائية للألكين، فجزيء الأسيتيلين يتكون من آصرة أحادية من نوع δ وآصرتين من نوع Π.

H-C≡C-H

ولا تعتــبر الألكايــنات أحماضاً قوية ولكنها يمكن أن تتفاعل مع قواعد قويـــة مثل صودا أميد ($NaNH_2$)، عامل غرينيار، فلز الصوديوم على العكس من الألكانات والألكينات التي لا يمكنها أن تتفاعل مع مثل هذه العوامل.

$$C^-N^+H_3 \equiv CH + NH_2^- \longrightarrow CH_3C \equiv CH_3C$$

بروباين — أيون الاستيليد

$$CH + CH_3MgI \longrightarrow CH_3CmgI + CH_4 \equiv CH_3C$$

عامل غرينيار

تسمية الألكاينات:

تســمى الألكاينات كما في الألكانات باستبدال المقطع الأخير (آن) مــن اســم الألكــان بالمقطع (آين) للدلالة على الألكاين وذلك وفق نظام IUPAC.

ويبدأ بترقيم المركب من الطرف الأقرب للآصرة الثلاثية، ويجب تحديد موقع الآصرة الثلاثية برقم.

الخصائص الفيزيائية للألكاينات :

١- تعتبر الألكاينات غازية في حدودها الأولى وسائلة في حدودها الوسطى وصلبة في حدودها العليا.

٢- كلما زادت طول السلسلة ازدادت درجة غليان وانصهار الألكاينات.

٣- الألكاينات غير قابلة للذوبان في الماء ولكنها تذوب في هيدروكربونات أخرى أو في المذيبات العضوية.

٤- للألكاينات كثافة أقل من كثافة الماء.

تحضر الألكاينات

بسبب عدم توافر الألكانات في الطبيعة لذلك يتم تحضيرها صناعياً وذلك بعدة طرق منها:

١- من كربيد الكالسيوم (CaC_2):

يحضر غاز الأستيلين من تفاعل كربيد الكالسيوم Ca(C≡C) مع الماء كما في المعادلة التالية:

$$Ca\ (C\equiv C)\ CH + Ca(OH) \equiv\ + H_2O \longrightarrow HC$$

كربيد الكالسيوم　　　　أستيلين (ألكاين)

٢-خلال تفاعلات الحذف في وسط قاعدي:

حيث يتم خلال التفاعلات حذف جزيء X_2 من الألكينات ثنائية الهالوجين.

أو حذف جزيئين X_2 من ألكانات رباعية الهالوجين بوجود الخارصين.

تفاعلات الألكاينات:

تتميز الألكاينات ككل الهيدروكربونات غير المشبعة بتفاعلات الإضافة، وكما يأتي:

أ- إضافة H_2 للألكاين (الهدرجة):

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[\Delta]{Ni} CH + 2H_2 \equiv CH_3\text{-}C$$

بروباين (ألكاين)　　بروبان ألكان

ب- إضافة X_2 (الهلجنة):

$$\underset{\substack{|\\Br}}{CH} = \underset{\substack{|\\BR}}{CH} + Br_2/CCl_4 \longrightarrow \overset{\substack{Br\\|}}{\underset{\substack{|\\Br}}{CH}} - \overset{\substack{Br\\|}}{\underset{\substack{|\\Br}}{CH}}$$

ثنائي برومو ألكين　　**رباعي برومو إيثان**

(ثنائي هالو ألكين)　　(رباعي هاليد الألكان)

ج- إضافة إلى HX الألكاين.

د- إضافة (H-OH) إلى الألكاين.

الإستيلين C_2H_2:

تحضيره مختبرياً:

يحضـــر من تفاعل كاربيد الكالسيوم مع الماء ويجمع الغاز بإزاحة الماء إلى الأسفل.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

خواص غاز الاستيلين:

١- عديم اللون ذو رائحة تشبه رائحة الثوم.

٢- لا يذوب في الماء.

٣- يشتعل في الهواء بلهب داخن وفي الأوكسجين بلهب أزرق باهت.

$$2C_2H_2 + O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

٤- يتفاعل مع ماء البروم حيث يزيل لونه الأحمر.

استعمالات غاز الاستيلين:

١- يستعمل في توليد الشعلة الأوكسي استيلينية والتي تستخدم في قطع ولحم المعادن.

٢- في صناعة المطاط والبلاستيك.

٣- في تحضير حامض الخليك.

ويتم الكشف عن غاز الاستيلين أو الاثيلين بإمراره في ماء البروم الأحمر حيث يزيل لونه الأحمر.

الدايينات:

هي مركبات عضوية تحتوي على آصرتين مزدوجتين، صيغتها العامة C_nH_{2n-2} كما في الألكاينات.

أنواع الدايينات:

تقسم الدايينات إلى ثلاث أنواع تبعاً لموقع الآصرتين المزدوجتين وهي:

١- الدايينات المنفصلة:

في هذا النوع يفصل بين الآصرتين المزدوجتين أكثر من آصرة أحادية من نوع δ.

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$$

٢- الدايينات المقترنة:

في هذا النوع يفصل بين الآصرتين المزدوجتين آصرة أحادية واحدة من نوع δ.

$$CH_2 = CHCH = CH_2$$

٣- الدايينات المتراكمة:

في هذا النوع لا توجد أي أواصر أحادية تفصل بين الآصرتين

المزدوجتين.

$$CH_2 = C = CH_2$$

تسمية الدايينات:

١-يـــتم اختـــيار أطول سلسلة هيدروكربونية تتضمن الآصرتين المزدوجتين ويعطى اسم الألكان المقابل لها مع استبدال المقطع الأخير (آن) من اسمه بـــالمقطع (ادايـيـــن) للدلالة على اسم الدايين وفقاً لنظام IUPAC لتسمية المركبات العضوية.

٢-يبدأ بالترقيم من الطرف الأقرب للأواصر المزدوجة بحيث يكون المجموع الرقمي لموقعي الآصرتين أقل ما يمكن.

٣- يعتمد الترقيم الذي تأخذ فيه الفروع رقم أقل للدلالة على موقعها في حالة تساوي مواقع الآصرتين المزدوجتين من اليمين واليسار.

طرق تحضير الدايينات:

يـــتم تحضـــير الدايـيـــنات صناعياً من الألكينات والألكاينات بسبب عدم توفرها في الطبيعة.

تفاعلات الدايينات:

١- تفاعلات الإضافة:

إن أغلـــب تفاعلات الدايينات تكون مطابقة لتفاعلات المركبات الحاوية على أواصر ثنائية منفصلة إذ يمكن إضافة (الهيدروجين H_2، والهالوجينات X ، والهاليد هيدروجين HX ، وكذلك الإضافة جزيء الماء (H-OH)).

٢- البلمرة:

تتـــبلمر الدايينات إلى مبلمرات ذات وزن جزيئي كبير حيث تتم البلمرة بكسر أحدى الآصرتين المزدوجتين وترك الأخرى، ومن الأمثلة على ذلك

المطاط الطبيعي، والمطاط الصناعي، وفيتامين A.

١-المطاط الطبيعي:

يعتبر المطاط الطبيعي العصارة المتجمعة من بعض أنواع الأشجار الاستوائية، وهو عبارة عن مبلمر وحدته الأساسية هيدروكربون ايسوبرين C_5H_8 .

ويمتاز المطاط الطبيعي بالمرونة والمتانة لذلك يستخدم في عدة أغراض مثل صناعة إطارات السيارات.

٢-المطاط الصناعي:

إن الوحـــدة الأساســـية في تركيبه هي البنزين والأثيلين اللذين يتفاعلان بوجود كلوريد الألمنيوم اللامائي في درجة حرارة ٩٥°م ، وينتج عن هذا التفاعل اثيل بنزين الذي يتبلمر بدوره عن طريق التكاثف وليس الإضافة فيعطي سلسلة طويلة متعددة الآصرة الثنائية تعرف بالمطاط الصناعي.

الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية):

هي مركبات عضوية تحتوي على حلقة واحدة أو أكثر وتشكل إلكتونات مدارات P فيها غيمة Π الأروماتية.

وتوجـــد هذه المركبات في المواد الغذائية والمواد البلاستيكية وعدد قليل في البروتينات، وكذلك توجد في بعض الأدوية.

ويعتـــبر الفحـــم المشتق من النباتات أصل المركبات الأروماتية ويمكن الحصول عليها أيضاً من البترول.

الأواصر في البنزين:

يعتبر البنزين أبسط المركبات الأروماتية صيغته الجزيئية C_6H_6 ويتكون من ستة ذرات كربون تتصل معاً في حلقة.

ويوجد نوعان من التآصر الكيميائي بين ذرات الكربون في حلقة البنزين واحدة من نوع δ واقعة بين ذرتي كربون متجاورتين (C–C)، والثانية من نوع Πواقعة بين ذرتي كربون متجاورتين (C = C).

الخصائص الفيزيائية للبنزين:

١- يعتبر البنزين مركب هيدروكربوني أروماتي غير قطبي.

٢- لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية كالأيثر، ورباعي كلوريد الكربون، والبنزين نفسه يستخدم كمذيب.

٣- يكون البنزين مزيج أيزوتروبي مع الماء ويغلي في درجة حرارة ٦٤ْم.

٤- يعتبر البنزبن من المركبات السامة لذلك لا يستخدم مختبرياً إلا عند الضرورة.

٥- درجة انصهار الهيدروكربونات الأروماتية منخفضة نسبياً ولها درجات غليان متوسطة، وهي متفاوتة من مركب إلى آخر.

تسمية المركبات الأروماتية:

تختلف طريقة تسمية المركبات الأروماتية عن تسمية المركبات الألفاتية والمركبات الحلقية وفق نظام IUPAC في تسمية المركبات العضوية، كما يلي:

١- تعتـــبر حلقة البنزين أصل في حالة اتصالها بمجموعة ألكيل أو هالوجين أو مجموعـــة نيتروفيشار فتذكر هذه المجموعات بمقاطع إلى جانب الاسم الأصلي وهو البنزين مثل بروموبنزين، إيثل بنزين.

٢- يعتبر البنزين مجموعة بديلة في حالة اتصال حلقة البنزين بسلسلة ألكانية متصلة بمجموعة وظيفية أو سلسلة ألكانية مكونة من سبعة ذرات كربون فأكثر وتعطى اسم (فينل).

٣- في حالة وجود مجموعتين بديلتين على حلقة البنزين نستخدم المقاطع

التالية بدلاً عن الأرقام لتحديد مواقع المجموعات البديلة على حلقة البنزين:

- **المقطع O**: أورثو، يشير إلى مجموعتين بديلتين على المواقع ١،٢ من حلقة البنزين.
- **المقطع M**: ميتا، يشير إلى مجموعتين بديلتين على المواقع ١،٣ من حلقة البنزين.
- **المقطع P**: بارا، يشير إلى مجموعتين بديلتين على المواقع ١،٤ من حلقة البنزين.

وتستخدم هذه المقاطع للمركبات الأروماتية بشكل خاص ولا تستخدم في نظام حلقي آخر.

١-تستخدم الأرقام لتحديد مواقع المجموعات البديلة في حالة وجود ثلاث مجموعات بديلة على حلقة البنزين، لأن نظام (أورثو، ميتا، بارا) لا يعتبر نافعاً في هذه الحالة.

٢-يعتبر النفثالين نظام أروماتي آخر وتعتمد في تسميته الأرقام اللاتينية للإشارة إلى مواقع المجموعات البديلة.

تفاعلات البنزين:

١- الهدرجة:

يمكن إضافة ثلاث جزيئات من الهيدوجين للأواصر الثنائية في البنزين تحت ظروف خاصة (ضغط عالي، دجة حرارة عالية، وجود عامل مساعد كالنيكل Ni، البلاتين Pt)، وينتج سايكلوهكسان.

٢- تفاعلات الاحلال الإلكتروفيلي:

يعتبر البنزين نظام أروماتي يتمتع بثبوت نظام Π لذلك فهو لا يتفاعل معظم تفاعلات الألكينات والألكاينات، ويسلك البنزين تحت ظروف معينة تفاعلات الاحلال الالكتروفيلي (وهي تفاعلات يتم خلالها استبدال ذرة هيدروجين

من الحلقة الأروماتية بمجموعة إلكتروفيلية مع الإبقاء على النظام الأروماتي).

وتصنف تفاعلات الإحلال الإلكتوفيلي في البنزين إلى:

أ- تفاعل الهلجنة:

يتم فيه استبدال ذرة الهيدروجين من حلقة البنزين بذرة هالوجين X.

ب- تفاعل النترتة:

يــتم فــيه اســتبدال ذرة هيدروجين من حلقة البنزين بمجموعة النيترو (NO_2).

ج- تفاعل الألكلة:

يتم فيه استبدال ذرة هيدروجين من حلقة البنزين بمجموعة ألكيل، حيث تــتم معالجــة البنزين بهاليد الألكيل بوجود عامل مساعد مثل كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$.

د- تفاعل الأسيلة:

يــتم فــيه استبدال ذرة هيدروجين من حلقة البنزين عند معالجة البنزين بهاليد الحامض بوجود عامل مساعد هو كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$.

هـ- تفاعل السلفنة:

يتم فيه استبدال البنزين بوجود حامض ($SO_3 + H_2SO_4$)، ونتج بنزين حامض السلفونيك.

الهيدروكربونات المعوضة

(المشتقات الهالوجينية)

هي مركبات عضوية ذات استخدام واسع النطاق إذ يستخدم بعضها أثناء تحضير المركبات العضوية وبعضها الآخر يستخدم كمبيدات حشرية، إذ أن هذه المركبات سامة لذلك يجب الحذر عند استعمالها ومن الأمثلة على هذه المركبات مركـــب الكلوروفـــورم $CHCl_3$ ومركـــب رابع كلوريد الكربون CCl_4 اللذين يستخدمان كمذيبات عضوية إذ يسببان تلف الكبد إذا استخدما بكميات إضافية.

وتصنف المركبات التي تحتوي H,C ذرة هالوجين إلى الأنواع التالية:

١- هاليدات الألكيل: ويرمز لها (RX) حيث R: مجموعة ألكيل.

٢- هاليدات الأريل: ويرمز لها (ArX) حيث Ar: مجموعة أريل، ذرة الهالوجين تتصل بذرة كربون من حلقة البنزين.

٣- هاليدات الفنيل: حيث تتصل ذرة الهالوجين بذرة كربون من آصرة ثنائية.

هاليدات الألكيل:

هـــي متسلسلة متشاكلة صيغتها العامة $C_nH_{2n+1}X$ ترتبط فيها ذرة الكـــربون بـــذرة الهالوجيـــن بأصرة تساهمية $C - X$ — التي تعتبر المجموعة العاملة والفعالة لأنها أضعف الأواصر في الجزيئة حيث X = هالو (هاليد) = I , Br , Cl , F.

تسمية هاليدات الألكيل:

تسمى هاليدات الألكيل وفق نظام IUPAC بإعطائها المقطع (هالو) بعد اسم الألكان.

ويسمى بالطريقة الاعتيادية: هاليدالكيل.

$CH_3CH(I)CH_3$	$CH_3CH_2CH_2Br$	CH_3CH_2Cl	CH_3F
يودوبروبان	**برومويروبان**	**كلورو ايستان**	**فلورو ميثان**
	(بروميدبروبيل)	**(كلوريد الاثيل)**	**(فلوريد المثيل)**

تصنيف هاليدات الالكيل:

١- هاليد الكيل أولي:

ترتبط فيه X بذرة كربون أولية مرتبطة بمجموعة الكيل واحدة وبذرتي هيدروجين (عدا هاليد المثيل CH_3X بثلاث ذرات RCH_2-X هيدروجين).

$CH_3CH(CH_3)CH_2Br$
١-برومو٢-مثيل بروبان
(بروميد الايسوبيوتيل)

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$
(كلوروبيوتان النظامي)

٢- هاليد الكيل ثانوي:

ترتبط فيه X بذرة كربون ثانوية مرتبطة بمجموعتي الكيل وبذرة هيدروجين واحدة.

$RCH(X)R$ ثانوي

$CH_3CH_2CH(Br)CH_3$
٢-برومو بيوتان
(بروميد البيوتيل الثانوي)

٣- هاليد الكيل ثالثي:

ترتبط فيه X بذرة كربون ثالثية مرتبطة بثلاثة مجاميع الكيل ولا ترتبط بهيدروجين.

$$R-\underset{X}{\overset{R}{C}}-R$$

ثالثي

$$CH_3-\underset{I}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

٢-يودو-٢-ميثيل بروبان

(يوديد البيوتيل الثالثي)

الخواص الفيزيائية لهاليدات الالكيل:

١- تزداد درجة غليانها بازدياد أوزانها الجزيئية، ولارتباط جزيئاتها بقوى تجاذب فاندرفالس الضعيفة.

٢- درجات غليان $RCl < RBr < RI$ لأن الوزن الذري لـــ $Cl < Br < I$ (عند بقاء R ثابتة).

٣- كثافة هاليدات الألكيل السائلة أكبر من كثافة المركبات العضوية الأخرى حيث أن كثافة معظم المركبات العضوية أقل من كثافة الماء.

الخواص الكيميائية لهاليدات الالكيل:

١- تفاعلات الاستبدال (التعويض):

تعاني هاليدات الالكيل تفاعلات استبدال الهالوجين عند معاملتها مع عدد مـــن الكواشـــف القاعديـــة (الباحث عن النواة)، فعند إضافة كلوريد المثيل إلى ميثوكسيد الصوديوم ينتج الأيثر وذلك حسب المعادلة التالية:

$$CH_3Cl + NaOCH_2 \longrightarrow CH_3OCH_3 + NaCl$$

كلوريد المثيل ميثوكسيد الصوديوم ثنائي مثيل إيثر

ويعتبر هذا التفاعل طريقة في تحضير الإيثرات. وذلك عند إضافة كلوريد المثيل إلى سيانيد البوتاسيوم:

$$CH_3Cl + KCN \longrightarrow CH_3CN + KCl$$

كلوريد المثيل سيانيد البوتاسيوم سيانيد المثيل (نتريل)

ينتج سيانيد الالكيل (نتريل) ويعتبر هذا التفاعل طريقة في تحضير النتريلات.

٢- تفاعلات الحذف:

وتتم بسحب هاليد هيدروجين HX من هاليد الكيل RX عند تسخين محلول كحولي لهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم مع كلوريد الأثيل مثلاً أو (كلوروإيثان) فينتج الإثلين.

$$H\text{-}\underset{H}{\overset{H}{C}} = \underset{Cl}{\overset{H}{C}}\text{-}H + NaCl + H_2O \xrightarrow[\Delta]{\text{كحولي}} H\text{-}\overset{H}{C}\text{-}\overset{H}{C}\text{-}H + Na^+OH^-$$

إثيلين (إيثين)

أو يكتب التفاعل باختصار كما يأتي:

$$CH_2 = CH_2 + NaCl + H_2O \xrightarrow[\Delta]{\text{كحولي}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl + NaOH$$

إثيلين (إيثين) Δ أو KOH

تحضير كاشف كرينيارد: من تفاعل هاليد ألكيل مع المغنيسيوم في الإيثر الجاف.

HOH

RH ألكان

RMg X RX RR $\xrightarrow{\text{إيثر جاف}}$ RX + Mg ألكان

هاليد ألكيل كاشف كرينيارد

٣- التحلل المائي لهاليدات الالكيل:

تــتحلل بعض هاليدات الألكيل مائياً وخاصة الثالثية في وسط قاعدي من هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم كعامل مساعد فتنتج كحولات، وتعتبر طريقة في تحضير الكحولات.

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Br + H-OH \xrightarrow[\text{NaOH أو}]{KOH} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + HBr$$

٢-برومو-٢-مثيل بروبان (بروميد البيوتيل الثالثي) ← ٢-مثيل-٢-بروبانول (كحول البيوتال الثالثي)

تحضير هاليدات الالكيل:

١- من الكحولات:

أ-يــتفاعل الكحــول مع حامض هالوجيني مركز (عكس التفاعل أعلاه) كتفاعل كحول البيوتيل الثالثي مع HBr المركز عند تحضير بروميد البيوتيل الثالثي:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Br + H_2O$$

٢-مثيل-٢-بروبانول (كحول البيوتيل الثالثي) ← ٢-برومو-٢مثيل بروبان (بروميد البيوتيل الثالثي)

ب- يــتفاعل كحول (أولي أو ثانوي) مع ثلاثي كلوريد الفسفور: كتفاعل كحول الأثيل مع PCl_3 لتحضير كلوريد الاثيل، هاليدالكيل.

٢- من الالكينات (الاوليفينات):

بإضـــافة جزيـــئة هاليد هيدروجين HX إلى الألكين مثل إضافة بروميد الهيدروجين إلى بروبين (حسب قاعدة ماركونيكوف).

$$CH_3CH = CH_2 + H\text{-}Br \longrightarrow CH_3\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}H\text{-}CH_3$$

بروبين　　　　　　　　٢-بروموبروبان

أهمية بعض المشتقات الهالوجينية:

تعتـــبر المشـــتقات الهالوجينـــية أساســـاً لتحضير العديد من المركبات العضوية، وتدخل كذلك في العديد من الصناعات الكيمياوية، ومنها:

١- **مركب D.D.T**: وهو مبيد حشري عديم الرائحة لا يؤثر على العينين ولا يسبب ضيق التنفس عند استخدامه.

٢- **الكلوروفورم ($CHCl_3$)**: ثلاثي كلوروميثان، وهو مركب يستخدم في مجال التخدير بشكل محدود جداً، لأن استخدامه بكميات غير مدروسة يسبب الوفاة، كما يستخدم كمذيب عضوي في المختبر.

٣- **رباعي كلوريد الكربون (CCl_4)**: يستخدم هذا المركب كمذيب عضوي، كما يستخدم لإزالة البقع عن الملابس وهو مادة سامة تؤدي إلى الوفاة.

٤- **الفريونات ومنها فريون ١٢ ($CCl2F_2$) وفريون ١٣ ($CClF_3$):** وتمتاز هذه المركبات بأنها مركبات غير سامة، خاملة، غير ملتهبة، وعديمة الرائحة، ولذلك تستخدم هذه المركبات كغازات في تبريد الثلاجات وأجهزة التكييف كما تستخدم في العلب المضغوطة لدفع الرذاذ ويسبب تسربه للجو تلوثاً بيئياً وخاصة في طبقات الجو العليا حيث يسبب ضرراً لطبقة الأوزون.

الكحولات

هي الكائنات استبدلت فيها ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة هيدروكسيل أو أكثر.

أنواع الكحولات:

استناداً إلى عدد مجاميع الهيدروكسيل:

١- **الكحولات أحادية الهيدروكسيل:** ترتبط فيها مجموعة OH واحدة.

مثال: الإيثانول CH_3CH_2OH

٢- **الكحولات ثنائية الهيدروكسيل:** ترتبط فيها مجموعتي OH.

مثال: الأثيلين كلايكول:

```
CH2 - CH2
 |     |
OH    OH
```

٣- **الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل:** ترتبط فيها ثلاث مجاميع OH.

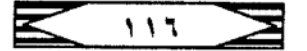
```
CH2 -  CH  - CH2
 |      |     |
OH     OH    OH
```

مثال: الكليسرول.

ويدعى النوعان الآخران (الكحولات متعددة الهيدروكسيل) والتي تحتوي مجموعتـــي هيدروكسيل أو أكثر.وتعتبر السكريات مركبات متعددة الهيدروكسيل وتحتوي أيضاً مجموعة ألديهايد أو كيتون.

الكحولات أحادية الهيدروكسيل :

هـــي مركـــبات عضوية لها الصيغة العامة R-OH أو $C_nH_{2n+1}OH$



أو $C_nH_{2n+2}O$، المجموعة العاملة OH .

تسمية الكحولات:

وتتم بطريقتين:

١- **الطـــريقة النظامــــية**: وفقاً لنظام IUPAC يستبدل المقطع الأخير من اسم الألكان بالمقطع (ول) للدلالة على الكحول: الكانول.

CH_3OH	CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3CH(OH)CH_3$
ميثانول	ايثانول	١- بروبانول	٢-بروبانول

٢-**الطريقة القديمة**: تعطى الكحولات أسماء شائعة مع مجموعات ألكيل شائعة: (كحول الألكيل) (كحول بروبيل) (كحول الإيثل) (كحول المثيل).

أصناف الكحولات أحادية الهيدروكسيل:

١- **كحـــول المثــــيل**: ينــــتج عن استبدال ذرة هيدروجين من الميثان بمجموعة الهيدروكسيل (OH).

٢- **الكحول الأولي**: ترتبط فيه OH بذرة كربون أولية مرتبطة بمجموعة ألكيل واحـــدة وبذرتـــي هيدروجيـــن $RCH_2\text{-}OH$ (عـــدا في الميثانول بثلاث ذرات هيدروجين).

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$
١- بيوتانول	٢- مثيل ١- بروبانول
(كحول البيوتيل النظامي)	(كحول الايسو بيوتيل)

٣-**الكحـــول الـــثانوي**: ترتبط فيه OH بذرة كربون ثانوية مرتبطة بمجموعتي ألكيل وبذرة هيدروجين واحدة.

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-R \qquad CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

٢-بيوتانول (كحول البيوتيل الثانوي)

٤-**الكحــول الثالثي:** ترتبط فيه OH بذرة كربون ثالثية مرتبطة بثلاثة مجاميع ألكيل ولا ترتبط بهيدروجين.

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-R \qquad CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

الجناس في الكحولات:

وهــي ظاهرة وجود كحولين أو أكثر لهما نفس الصيغة الجزيئية لكنهما يختلفان بالخواص الفيزيائية والكيميائية بسبب اختلافهما بالهيكل البنائي (بالصيغة التركيبية).

مثال:

أعط الاسم النظامي للكحولات ذوات الصيغة الجزيئية C_3H_5O.

الحل:

١- بروبانول $CH_3CH_2CH_2OH$

٢- بروبانول $CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_3$

مثال:

إرســم الصــيغ التركيبــية للكحولات أحادية الهيدروكسيل ذات الوزن الجزيني ٧٤غم/مول، صنفها إلى أولية وثانوية وثالثية، ذاكراً المجموعة العاملة في الكحولات، علماً أن الأوزان الذرية C = ١   O = ١٦   H = ١

$$74 = C_nH_{2n+2}O$$

$$12 \times ن + 1 \times (2ن + 2) + 16 = 74$$

$$14 ن + 18 = 74$$

$$14ن = 56$$

∴ ن = ٤

∴ $C_4H_{10}O$

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

٢-مثيل ٢- بروبانول (ثالثي)

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

١- بيوتانول (أولي)

(المجموعة العاملة هي مجموعة الهيدروكسيل).

$$\overset{CH_3}{CH_3CH}CH_2OH$$

٢-مثيل ١-بروبانول (أولي)

$$CH_3CH_2\underset{OH}{CH}CH_3$$

٢- بيوتانول (ثانوي)

الخواص الفيزيائية للكحولات:

١- تزداد درجات غليانها بازدياد أوزانها الجزيئية كما أن درجات غليانها عالية عند مقارنتها بالهيدروكربونات التي لها نفس الوزن الجزيئي نتيجة لتكتلها بالأواصر الهيدروجينية.

٢- تذوب في الماء وتمتزج معه بدرجات متفاوتة حسب مقدار وزنها الجزيئي ومدى تكوين الأواصر الهيدروجينية البينية مع الماء.

٣- تتناقص قابلية ذوبان الكحولات في الماء مع ازدياد وزنها الجزيئي، فكحول المثيل والأثيل شديدا الذوبان بالماء، أما البروبيل والبيونيل فهما

معتدلا الذوبان بالماء، بينما كحول النبتيل والهكسيل عديما الذوبان بالماء ويعود السبب إلى حجم مجموعة الألكيل الكبيرة نسبياً في الكحولات الأخيرة إذ يزداد تنافرها مع جزيئات الماء كلما كبر حجمها فيقل ذوبانها وامتزاجها بالماء.

الخواص الكيميائية للكحولات:

يعزى معظم سلوك الكحولات الكيميائي إلى مجموعتها العاملة الهيدروكسيل OH.

١ - تفاعل الكحولات مع الفلزات:

تستبدل ذرة H مجموعة O-H- بفلز كالصوديوم مثلاً فتعطي الكوكسيد الصوديوم RONa، حيث تكون ذرة H المرتبطة بذرة أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل ذات صفة حامضية ضعيفة جداً.

مثال:

تفاعل الصوديوم مع كحول الاثيل (الايثانول)

$$C_2H_5OH + Na \longrightarrow C_2H_5ONa + H_2$$

إيثانول   إيثوكسيد الصوديوم

١. **أكسدة الكحولات:** بمحلول برمنكنات البوتاسيوم المحمض.

أ- **الكحول الأولي:** يتأكسد إلى ألديهايد ثم إلى حامض كاربوكسيلي.

$$R-CH_2OH \xrightarrow[KmnO]{[o]} R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H \xrightarrow[KmnO_4]{[o]} R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-H$$

كحول أولي   ألديهايد   حامض كاربوكسيلي

ب- الكحول الثانوي: يتأكسد إلى كيتون ويتوقف التفاعل إذا كان العامل المؤكسد معتدل الفعالية.

$$\underset{\text{OH}}{\overset{}{R-\underset{\|}{CH}-R}} \xrightarrow[KmnO_4]{[o]} \underset{\text{O}}{R-\underset{\|}{C}-R} + H_2$$

كحول ثانوي — كيتون

ج- الكحول الثالثي: لايتأكسد بالعوامل المؤكسدة المعتدلة الفعالية فهو يحتاج إلى ظروف أشد.

٢- احتراق الكحولات:

تحترق بلهب أزرق باهت بسرعة فتعطي CO_2 وH_2O وطاقة.

مثال: احتراق الإيثانول.

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O + \text{طاقة}$$

٣- سحب (لفظ) جزيئة ماء:

وقد مر ذكرها في تحضير الألكينات.

٤- استبدال مجموعة الهيدروكسيل:

تســتبدل مجموعة OH بمجموعة أخرى كالهالوجين عند تفاعل الكحول مع حامض هالوجيني مركز.

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + H-Br \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH + H_2O$$

٢- بروبانول — ٢- بروموبروبان

التمييز بين الكحولات الأولية والثانوية والثالثية:

باستعمال كاشف لوكاس وهو مزيج من (حامض الهيدروكلوريك المركز وكلوريد الخارصين اللامائي) ويتم التمييز كما يلي:

أ. **الكحول الأولي:** لا يستجيب لكاشف لوكاس في الظروف الاعتيادية

$$RCH_2OH + HCL \xrightarrow{ZnCL_2} N, R$$

كحول أولي — مركز — لا يتفاعل لامائي

ب. **الكحول الثانوي:** يستجيب وتظهر طبقة متميزة من الهاليد الثانوي بعد مرور ٢–٥ دقائق:

$$R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-R + H\text{-}CL \xrightarrow[\text{لا مائي}]{ZnCL_2} R-\underset{CI}{\overset{H}{C}}-R + H_2O$$

كحول ثانوي — هاليد ثانوي

ج. **الكحول الثالثي:** يستجيب وتنفصل طبقة متميزة من الهاليد الثالثي حالاً:

$$R-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-R + H\ CI \xrightarrow[\text{لا مائي}]{ZnCL_2} R-\underset{Cl}{\overset{R}{C}}-R + H2O$$

كحول ثالثي — هاليد ثالثي

الكحول الاثيلي C_2H_5OH:

الطريقة القديمة لتحضيره:

السكريات ← (أنزيم / الخميرة) سكر بسيط ← (أنزيم / الزايميز) كحول اثيلي + ثنائي أوكسيد الكربون

تحضير الكحول الاثيلي صناعياً:

مـــن تفاعل الاثيلين مع الماء بوجود حامض الكبريتيك المركز وعوامل مساعدة أخرى.

$$C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$$

ملاحظة:

يشتعل الكحول الاثيلي بلهب أزرق باهت مكوناً غاز CO_2 وبخار الماء.

استعمالات الكحول الاثيلي:

١- يســـتعمل فـــي صناع مواد التجميل والعطور وأنواع الوارنيش والحبر والمطاط الصناعي وغيرها.

٢- يستعمل كوقود بعد خلطه مع مشتقات النفط.

٣- يستعمل في تعقيم الجروح بعد خلطه مع اليود.

٤- يستعمل في صناعة المشروبات الكحولية.

الكحول المعطل (السبيرتو):

هــو كحول أثيلي مضاف إليه قليل من الكحول المثيلي السام لكي يعطل عن الشرب مع تلوينه بصبغة لتمييزه عن الكحول الاثيلي.

أهميته:

يستعمل لأغراض التعقيم.

الإيثرات

هـــي مشتقات للماء يتم الحصول عليها بتعويض ذرتي هيدروجين الماء بمجموعتي ألكيل، القانون العام $C_nH_{2n+2}O$.

الصيغة العامة:

R-O-R للأيثر المتناظر (البسيط) وفيه تكون مجموعتا الألكيل متشابهتين.

R-O-R للأيثر غير المتناظر (المختلط) وفيه تكون مجموعتي الألكيل مختلفين.

تسمية الإيثرات:

تذكر اسم مجموعتي الألكيل المرتبطتين بالأوكسجين ثم كلمة أيثر.

$$CH_3CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH(CH_3)CH_3$$

بروبيل ايسو بروبيل إيثر

$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2CH_3$	$CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3$	$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$
مثيل أثيل إيثر	ثنائي أثيل إيثر	ثنائي مثيل إيثر

الخواص الفيزيائية للإيثرات:

١- تغلـــي بدرجـــات غليان أوطأ من الكحولات المقابلة بسبب عدم ارتباطها بأواصر هيدروجينية.

٢- لا تـــذوب ولا تمـــتزج في الماء (عدا ثنائي مثيل إيثر) وهي تطفو على الماء لذلك تستخدم كمذيبات لاستخلاص المستحضرات العضوية.

الخواص الكيميائية للإيثرات :

١- أقل تفاعلية من الكحولات وهاليدات الألكيل والألديهايدات والكيتونات، ولا تتأثر بفلز الصوديوم ولا بالحوامض ولا بالعوامل المؤكسدة.

٢- شديدة الإشتعال عند تقريبها من اللهب، وتسخن باستعمال حمام مائي مسخن كهربائياً، وتتأكسد بالهواء مكونة بيروكسيدات.

٣- تعتبر الإيثرات قواعد لويس وذلك بسبب وجود زوج إلكتروليتي حر، فهي تتفاعل مع حوامض لويس مثل: غاز كلوريد الهيدروجين فتعطي:

$$R_2\ddot{O}: + H\ \ Cl \longrightarrow \{R_2O^+\text{-}H\}Cl^-$$

تحضير الإيثرات:

١. **مــن تفاعل الكوكسيد الصوديوم مع هاليد ألكيل:** تستعمل لتحضير الإيثرات المتناظرة وغير المتناظرة.

$$RONa \ + \ RX \longrightarrow ROR \ + NaX$$

الكوكسيد الصوديوم   هاليد الكيل   إيثر

مثال:

تحضير ثنائي اثيل ايثر:

$$CH_3CH_2Ona + l\ CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2O\ CH_2CH_3 + Nal$$

إيثوكسيد الصوديوم   يوديد الأثيل   ثنائي أثيل إيثر

مثال:

تحضير مثيل أثيل إيثر.

$$CH_3Ona \ + Br\ CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + NaBr$$

ميثوكسيد الصوديوم   بروميد الأثيل   مثيل أثيل إيثر

٢. **مــن الكحــولات بفعل حامض الكبريتيك المركز الساخن:** وتستعمل لتحضير الإيثرات المتناظرة فقط.

مثال:

تحضير ثنائي أثيل إيثر.

$$CH_3CH_2OH + HSO_4H \longrightarrow CH_3CH_2SO_4H$$

كحول أثيل مركز كبريتات الأثيل الهيدروجينية

$$\xrightarrow[140^\circ C]{HOCH2CH3} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2SO_4$$

١٤٠°م ثنائي أثيل إيثر مخفف

الالديهايدات والكيتونات

المجموعة العاملة والفعالة:

هي مجموعة الكاربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ القانون C_2H_2NO

الألديهايد:

هــو مركــب تكــون فيه مجموعة الكاربونيل طرفيه لذا تتصل بـــ H فيكون الألديهايد أكثر تفاعلية من الكيتون.

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

الكيتون:

هــو مركب تكون فيه مجموعة الكاربونيل غير طرفيه لذا لا تتصل بـــ H فيكون الكيتون أقل تفاعلية من الألديهايد.

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

الصيغة العامة للالديهايد:

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ أو RCHO

أو $RCH=O$

الصيغة العامة للكيتون:

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ RCHO

تسمية الالديهايد:

(بالطــريقة النظامــية) يبدأ بالترقيم من ذرة كربون مجموعة الكاربونيل التـــي يجـــب أن تحمل الرقم (١) دائماً ثم يضاف المقطع (ال) إلى اسم الألكان فيصبح (الكانال).

$CH_3CH_3 - \overset{O}{\overset{\Vert}{C}} - H$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H$ أو CH_3CHO	$H-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H$ أو $HCHO$
بروبانال (برومبيونالديهايد)	ايثانال (ايستالديهايد)	ميثانال (فورمالديهايد)

$CH_3\underset{CH_3}{CH}CH_2\ \overset{O}{\overset{\Vert}{C}} - H$	$CH_3\underset{CH_3}{CH} - \overset{O}{\overset{\Vert}{C}}- H$
٣-مثيل بيوتانال	٢- مثيل بروبانال

تسمية الكيتونات:

يبدأ بالترقيم من الطرف القريب لمجموعة الكاربونيل ثم يضاف المقطع (ون) إلى اسم الألكان فيصبح (الكانول) يسبقه رقم الكاربونيل.
(بالطــريقة الاعتــيادية): يكتــب اسم مجموعتي الألكيل المرتبطتين بمجموعة الكاربونيل ثم كلمة كيتون

أمثلة :

$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\Vert}{C}} - \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 \qquad CH_3CH_2 - \overset{O}{\overset{\Vert}{C}} - CH_2CH_3$$

٣-بنتانون (ثنائي اثيل كيتون) ٣-مثيل٢- بيوتانون(مثيل ايسوبروبيل كيتون)

$CH_3CH_2 - \overset{O}{\overset{//}{C}} - CH_3$ $CH_3CH_2CH_2 - \overset{O}{\overset{//}{C}} - CH_3$

٢- بنتانون (مثيل بروبيل كيتون) ٢- بيوتانون (مثيل آثيل كيتون)

$CH_3 - \overset{O}{\overset{//}{C}} - CH_3$ $CH_3CH_2 - \overset{O}{\overset{//}{C}} - CH_2CH_3$

٣- بنتانون (ثنائي أثيل كيتون) أو CH_3CHOCH_3

بروبانون (أسيتون)، **ثنائي مثيل كيتون**

الخصائص الفيزيائية للألديهايدات والكيتونات:

تؤثر الخواص المميزة لمجموعة الكربونيل القطبية في الخصائص الفيزيائية للألديهايدات والكيتونات.

١- درجة غليان هذه المركبات أعلى من المركبات غير القطبية.

٢- بسبب وجود الإلكترونات غير الرابطة على ذرة الأوكسجين فإن الركب الكربونيلي يستطيع عمل أواصر هيدروجينية مع مركب كربونيلي آخر.

التفاعلية الكيميائية:

إن الأصرة المزدوجة في مجموعة الكاربونيل قطبية لأن الأوكسجين أعلى كهروسلبية من الكربون، لذلك فإن إلكترونات الآصرة المزدوجة تكون أقرب إلى ذرة الأوكسجين منها إلى ذرة الكربون مما يكسب ذرة الأوكسجين شحنة سالبة جزيئة (δ^-) وذرة الكربون شحنة موجبة جزيئة (δ^+)، وأن الكواشف تتوجه نحو طرف مجموعة الكاربونيل الذي يخالفها بالشحنة.

الخواص الكيميائية للالديهايدات والكيتونات :

١- تفاعلات الاختزال:

تتشــبع الآصــرة المــزدوجة لمجموعة الكاربونيل بالهيدروجين بوجود البلاتين كعامل مساعد فينتج كحول:

أ- الالديهايد يختزل إلى كحول أولي:

$$RCH = O + H_2 \longrightarrow RCH_2\text{-}OH$$

ألديهايد — كحول أولي

$$CH_3CH = O + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2\text{-}OH$$

إيثانال (اسيتالديهايد) — إيثانول (كحول اثيل)

ب- الكيتون يختزل إلى كحول ثانوي:

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{pt} CH_3\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3$$

بروبانون (اسيتون) — ٢-بروبانول

$$R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}R + H2 \longrightarrow R\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{CH}\text{-}R$$

كيتون — كحول ثانوي

٢- تفاعلات الأكسدة:

تتأكســد الألديهايدات بسهولة إلى حوامض كاربوكسيلية بالعوامل المؤكسدة المعــتدلة بســبب وجود H متصلة بمجموعة الكاربونيل، بينما تقاوم الكيتونات هذه الأكسدة لذلك تعتبر تفاعلات الأكسدة هي طرق للكشف أو التمييز بين الألديهايدات

والكيتونات ثلاث طرق:

أ: الأكسدة بمحلول برمنكنات البوتاسيوم المحمض:

يتأكسد الألديهايد إلى حامض كاربوكسيلي ويختفي اللون البنفسجي للبرمنكنات.

مثال:

أكسدة الاسيتالديهايد إلى حامض الخليك بينما لا يستجيب الكيتون لهذا الكشف.

$$CH_3 - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - H \xrightarrow[KmnO_4]{\text{بنفسجي}} CH_3 - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - O - H \quad \text{عديم اللون}$$

إيثانال (اسيتالدهايد) حامض الخليك

تحضير محلول أو كاشف فهلنك:

من إضافة وفرة من هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول كبريتات النحاس بوجود ملح روشل (ترترات الصوديوم والبوتاسيوم) فيترسب هيدروكسيد النحاس ثم يذوب لتكوين معقد مع أيون الترترات.

ب: الأكسدة بمحلول فهلنك:

إن العامل المؤكسد الفعال هو أيون Cu^{+2} الذي يؤكسد الألديهايد إلى حامض كاربوكسيلي ويختزل هو إلى أيون Cu^{+} الذي يترسب في المحيط القاعدي بشكل راسب أحمر من Cu_2O، بينما لا يستجيب الكيتون لهذا الكشف.

ج- الأكسدة بمحلول تولن:

يدعى (كشف المرآة الفضية): إن العامل المؤكسد هو أيون Ag^{+} الذي يختزل إلى فلز الفضة عندما يؤكسد الألديهايد، فتترسب الفضة على الجدران

الداخلـية النظـيفة لأنـبوبة الاختبار بشكل مرآة فضية براقة، بينما لا يستجيب الكيتون لهذا الكشف.

مثال:

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}\text{-}H + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}\text{-}O\text{-}NH_4 + 2Ag + 3NH_3\downarrow + H_2O$$

إيثانال(اسيتالديهايد) كاشف (محلول) تولن   مرآة فضية

تحضير الالديهايدات والكيتونات :

١- (بأكسدة الكحولات):

١. التحضير صناعياً:

مــن أكســدة الكحــولات المناسبة بتسخينها مع الهواء بوجود الفضة أو النحاس كعامل مساعد.

أ. **تحضير الالديهايد صناعياً:** من أكسدة الكحول الأولي:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow[\text{٣٠٠م}]{Cu} CH_3 - \overset{\overset{O}{/\!/}}{C} - H + H_2O$$

إيثانول (كحول الأثيل)   إيثانال (اسيتالديهايد)

٢. التحضير مختبرياً:

من أكسدة الكحولات المناسبة بوساطة عامل مؤكسد.

أ. تحضير الألديهايد مختبرياً:

مــن أكسدة كحول أولي بمحلول محمض لثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4(O)]{NaCr_2O_7} CH_3CH_2\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H + H_2O$$

١-بروبانول   بروبانال (بروبيونالديهايد)

(ن-بروبيل)

ب- تحضير الكيتون مختبرياً:

من أكسدة كحول ثانوي بمحلول محمض لبرمنكات البوتاسيوم.

$$CH_3 - CH - CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{KmnO_4(O)} CH_3CH_2\text{-}C\text{-}CH_3 + H_2O$$

٢-بروبانول (كحول ايسوبروبيل) — بروبانون (اسيتون)

الحوامض العضوية أحادية الكاربوكسيل:

هـــي مركبات تحتوي على مجموعة كربوكسيل ($-CO_2H$) في بنائهما، وتتضـــمن مجموعـــة الكربوكســـيل مجموعـــة كربونيل بالإضافة إلى مجموعة هيدوكســـيد ($-OH$)، ويؤدي تداخل هاتين المجموعتين إلى نشاط كيميائي خاص بالأحماض الكربوكسيلية.

يدعى بعض هذه المركبات حوامض شحمية لأنها تستخلص من الشحوم.

المجموعة العاملة والفعالة:

مجموعة الكاربوكسيل $- C(=O) - O - H$ أو $- COOH$

الصيغة العامة: $R- C(=O) - O - H$ أو $RCOOH$، القانون العام CnH_2nO_2

التســـمية النظامية: (حسب النظام العام): يبدأ بالترقيم من ذرة كربون مجموعة الكاريوكســـيل التي يجب أن تحمل الرقم (١) دائماً ثم يضاف المقطع (ويك) إلى اسم الألكان المقابل فيصبح (الكانويك) أمثلة:

$H - C(=O) - O - H$ أو $HCOOH$

حامض الميثانويك (الفورميك)

$$CH_3CH\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}H - CH_2 - COOH \qquad CH_3COOH \text{ أو } CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{//}}{C}\text{-O-H}$$

حامض٣،٤-ثنائي مثيل بنتانويك   **حامض الايثانويك** (الخليك) **أو الاسيتيك**

$$CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_2\text{-}\overset{\overset{O}{//}}{C}\text{-O-H} \qquad CH_3CH_2CH_2\text{-}\overset{\overset{O}{//}}{C}\text{-O-H} \qquad CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H\text{-}\overset{\overset{O}{//}}{C}\text{-O-H}$$

حامض ٣-مثيل بيوتانويك   حامض البيوتانويك   حامض ٢-مثيل بروبانويك

مثال:

ما هي الحوامض العضوية أحادية الكاربوكسيل ذات الوزن الجزيئي ٨٨ غم/مول، علماً أن C = ١٢، O = ١٦، H = ١؟.

الحل:

CnH_2nO_2 = ٨٨

١٢ × ن + ١ × ٢ن + ٢ × ١٦ = ٨٨

١٤ن = ٥٦

∴ ن = ٤

عدد C ∴ $C_4H_8O_2$

$$C - C - C - \overset{\overset{O}{//}}{C} - O - H$$

$$CH_3CH_2CH_2 - \overset{\overset{O}{//}}{C} \text{-O-H}$$

حامض بيوتانويك

```
C          O
|         //
C - C - C - C - O - H
  CH3      O
   |      //
CH3CH — C — O — H
```

حامض ٢-مثيل بروبانويك

الخواص الفيزيائية للحوامض:

١- إن الحوامض الكاربوكسيلية تغلي بدرجات غليان أعلى من تلك التي تغلي بها الكحولات ذات الوزن الجزيئي المماثل.

```
          O        H - O
         /               \
CH3 - C                   C - CH3
         \               /
          O - H        O
```

ويعزى السبب في ذلك إلى أن كل جزيئتين من هذه الحوامض تكون مزدوجة ومرتبطة مع بعضها بآصرتي هيدروجين عندما يكون الحامض في الحالة الغازية أو مذاباً في مذيب غير قطبي كالبنزين.

مثال: التكتل المزدوج لحامض الخليك.

٢- إن الحوامض الأربعة الأولى كثيرة الذوبان بالماء لأن قابليتها على تشكيل أواصر هيدروجينية مع الماء جيدة لكن هذه القابلية تضعف بازدياد عدد ذرات الكربون للمتسلسلة .

الخواص الكيميائية للحوامض:

١- الخاصية الحامضية:

أ. **التأين بالماء:** تتأين الحوامض بدرجة ضعيفة فتعطي

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O$$

أيون اوكسونيوم   أيون كاربوكسيلات   ماء   حامض كاربوكسيلي

ب- التعادل مع القواعد: يتعادل مول واحد من حامض الخليك مع مول واحد من هيدروكسيد الصوديوم فينتج خلات الصوديوم والماء، وعند تبخير الماء يتبقى الملح الصلب، وعند استعمال هيدروكسيد الأمونيوم يكون ناتج التفاعل خلات الأمونيوم والماء.

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CHCOO^- Na^+ + H_2O$$

$$CH_3COOH + NH_4OH \longrightarrow CH_3COO^- NH_4^+ + H_2O$$

أي أننا نستطيع أن نذيب الحامض الكاربوكسيلي بالماء، وذلك بتحويله إلى ملحه المحتوي على الأصرة الأيونية التي تسهل إذابته بالماء.

٢- عملية الاسترة (تكوين الاستر):

يتفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول تفاعلاً انعكاسياً بوجود حامض لا عضوي كعامل مساعد فينتج استر وماء ويعتبر طريقة في تحضير الاسترات.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

ماء   خلات الاثيل (استر)   كحول اثيل   حامض الخليك

تحضير الحوامض الكاربوكسيلية:

١- يمكن أكسدة الكحولات الأولية أو الألديهايدات: بمحلول برمنكنات البوتاسيوم المحمض.

٢-

$$\underset{\text{كحول أولي}}{R\text{-}CH_2OH} \xrightarrow[KmnO_4]{[O]} \underset{\text{ألديهايد}}{R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H} \xrightarrow[KmnO_4]{[O]} \underset{\text{حامض كاربوكسيلي}}{R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}H}$$

مثال:

مـــع ذكر شروط كل تفاعل وضح كيف يمكن تحويل غاز الاستيلين إلى الاسيتاالديهايد ثم إلى حامض الخليك.

الحل:

نمرر غاز الاستيلين في محلول مائي محمض لكبريتات الزئبق فنحصل على الاسيتاالديهايد.

$$H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + H\text{-}O\text{-}H \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} \left\{ CH_2{=}\underset{\underset{O\text{-}H}{|}}{C}\text{-}H \right\} \quad CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}H$$

إيثاين(اسيتلين) ماء مركب وسطي أسيتالديهايد

ثم نؤكسد الاسيتاالديهايد بمحلول برمنكنات البوتاسيوم المحمض فينتج:

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H \xrightarrow[O]{KmnO_4} CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}H$$

إيثانال (اسيتالديهايد) محمض حامض الخليك (الإيثانويك)

حامض الخليك CH_3COOH :

تحضيره صناعياً:

يحضـــر من تفاعل الأستيلين مع الماء بوجود حامض الكبريتيك المركز وعوامل مساعدة أخرى.

ملاحظة:

يــتفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم مكوناً ملح الخلات وماء.

الخل:

هو سائل يحتوي على حامض الخليك بنسبة ٤-٥% ويحضر بطريقتين:

١- الطريقة البطيئة.

٢- الطريقة السريعة.

في الطريقة البطيئة يتم تحويل المواد السكرية بالتماس مع بكتريا أم الخل وبما أن تماس البكتيريا يكون مقتصراً على مساحة الجزء المعرض للهواء لذلك تكون العملية بطيئة.

فــي الطــريقة السريعة يتم أكسدة الكحول المستخدم تركيزه ١٢-١٥% بوجــود بكتــيريا أم الخل وبإمرار تيار من الهواء الدافئ فتحدث أكسدة سريعة خلال بضع ساعات.

مثال:

كيف نحصل على ايثانويك من ايثانال؟.

الحل:

من كربنة كاشف كرينيارد: عند إمرار غاز ثنائي أوكسيد الكربون في محلول الإيثر لكاشف كرينيارد يحصل تفاعل تثبيت جزيئة CO_2 في جزيئة الكاشف

$$RMgX + CO_2 \xrightarrow{\text{إيثر}} RCOOMgX$$

وعند إضافة حامض لا عضوي إلى المركب الوسطي ينتج:

$$RCOOMgX + HX \longrightarrow RCOOH + MgX_2$$

مركب وسطي حامض هالوجيني حامض كاربوكسيلي

مشتقات الحوامض الكاربوكسيلية:

الاسترات:

تعتبر الأسترات أكثر المركبات العضوية أهمية إذ يمكنها أن تتحول إلى مركبات أخرى متنوعة.

١ـ وهي مشتقات من الحوامض الكاربوكسيلية العضوية وتنشأ من تفاعل حامض عضوي مع كحول بعد فقد جزيئة ماء (كما في عملية الأسترة).

٢ـ كثير منها يعطي للفواكه والأزهار والزيوت العطرية الرائحة والنكهة الطيبة مما دعا الإنسان لاستخلاصها لأغراض تجارية.

٣ـ الشموع: هي أسترات ذات وزن جزيئي عالي، والدهون: هي استرات مشتقة من كليسرين وحوامض شحمية تدعى كليسريدات.

الصيغة العامة:

$$R\text{-}\overset{O\ //}{C}\text{-}O\text{-}R$$ أو RCOOR القانون العام CnH_2No_2

تسمية الاسترات:

يقســـم الاسم وفقاً لنظام IUPAC إلى كلمتين تمثل الأولى اسم مجموعة الألكيل المتصلة بذرة الأوكسجين في الأستر والكلمة الأخرى مشتقة من الحامض الكاربوكســـيلي، ويســـتبدل المقطع (يك) من اسم الحامض بالمقطع (ات) للدلالة على الأستر ثم يذكر اسم مجموعة الألكيل التي مصدرها الكحول.

$$CH_3\text{-}\overset{O\ //}{C}\text{-}O\text{-}CH_2CH_3$$

إيثانوات الاثيل (خلات الاثيل)

$$CH_3CH_2\text{ - }\overset{O\ //}{C}\text{ - }O\text{ - }\overset{CH_3\ |}{CH}\ CH_3$$

بروبانوات الايسوبروبيل

$$H\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}CH_3$$
ميثانوات المثيل
(فورمات المثيل)

$$H\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}C_2H_5$$
ميثانوات الاثيل
(فورمات الاثيل)

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O - CH_3$$
إيثانوات المثيل
(خلات المثيل)

الخواص الفيزيائية للأسترات:

١- تعتبر الأسترات مواد متطايرة ذات روائح مميزة.

٢- درجـــات غليان الأسترات منخفضة نسبياً إذ أنها أقل من درجات غليان الأحمـــاض الكاربوكســـيلية والكحولات، وذلك لعدم قدرة الأسترات على تكوين أواصر هيدروجينية بن جزيئاتها.

الخواص الكيميائية للاسترات:

أقـــل تفاعلـــية من مكوناتها الأصلية (الحامض والكحول) لذا توجد حرة مستقرة في الطبيعة .

أ. **الـــتحلل المائـــي في الحوامض:** تتحلل الأسترات مائياً إلى مكوناتها الأصلية (حـــامض وكحـــول) عند تسخينها مع محلول مائي محمض بقليل من (HCl أو H_2SO_4) بـــتفاعل انعكاســـي (غـــير تام) يصل إلى حالة التوازن (وهو عكس الأسترة تماماً):

$$CH_3COOC_2H_5 + HOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_3COOH + C_2H_5OH$$

خلات الاثيل (استر) ماء حامض الخليك كحول أثيل

ب. **التحلل المائي في القواعد:** عند تسخين الأستر في محلول مائي من قاعدة لا عضوية مثل ($NaOH$ أو KOH) سيكون التفاعل غير انعكاسي (تام) فينتج ملح الحامض وكحول.

وتدعـــى هذه العملية (الصوبنة)، وإذا كان الأستر من الزيوت النباتية أو الشحوم فالناتج هو الصابون.

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

(استر) خلات الاثيل هيدروكسيد الصوديوم خلات الصوديوم كحول اثيل

ج- اخـــتزال الاســـترات: تختزل الأسترات بالهيدروجين بوجود البلاتين كعامل مســاعد فتعطـــي الكحولات المقابلة، ونلجأ إلى اختزال الأستر لصعوبة اختزال الحوامض الكاربوكسيلية.

$$CH_3COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_3OH$$

(خلات المثيل) إيثانوات إيثانول ميثانول

تحضير الاسترات:

١-من أسترة الحوامض الكاربوكسيلية.

٢-من تفاعل كلوريد حامض عضوي مع كحول:

$$RCOCl + ROH \longrightarrow RCOOR + HCl$$

كلوريد حامض عضوي كحول استر

مثال:

ما هي الاسترات ذات الوزن الجزيئي ٧٤غم/مول إذا علمت أن الأوزان الذرية C = ١٢، O = ١٦، H = ١

الحل:

CnH_2nO_2 = ٧٤

١٢ × ن + ١ × ٢ن + ٢ × ١٦ = ٧٤

١٤ ن =٤٢

∴ ن = ٣

∴ الصيغة الجزيئية $C_3H_6O_2$

$$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

ميثانوات الاثيـل

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

إيثانوات المثيل

الأمينات

هـــي من مشتقات الأمونيا حلت فيها مجموعة ألكيل (R) واحدة أو أكثر محل ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر.

أيون الأمونيوم الرباعي الموجب الناتج من ارتباط مجموعة ألكيل رابعة بالزوج الإلكتروني الحر على ذرة نيتروجين الأمين الثالثي.

$$\begin{array}{c} \quad R \quad \oplus \\ | \\ R - N - R \\ | \\ R \end{array}$$

تقسيم الأمينات:

تقســـم الأميـــنات تــبعاً لعدد مجموعات الألكيل أو الأريل المتصلة بذرة النتروجين إلى:

١- **أمينات أولية:** وفيها تتصل ذرة النتروجين بمجموعة ألكيل أو أريل واحدة.

$$\begin{array}{c} R-\ddot{N}-H \\ | \\ H \end{array}$$

أمين أولي

٢- أمينات ثانوية: وفيها تتصل ذرة النتروجين بمجموعتي ألكيل أو أريل أو مجموعة ألكيل ومجموعة أريل.

$$\begin{array}{c} R-\ddot{N}-R \\ | \\ H \end{array}$$

أمين ثانوي

٣- **أمينات ثالثية:** وفيها تتصل ذرة النتروجين بثلاث مجموعات متشابهة أو مختلفة (ألكيل أو أريل).

$$R - \ddot{N} - R$$
$$|$$
$$H$$

أمين ثالثي

تسمية الأمينات:

يذكر اسم مجاميع الألكيل المتصلة بذرة النيتروجين ثم كلمة أمين.

$(C_2H_5)_2\ddot{N}H$	$C_3H_7 - \ddot{N}H - CH_3$ with C_2H_5 attached	$CH_3CH - \ddot{N}H - CH_3$ with CH_3 attached
ثنائي ايثل أمين ثانوي	**مثيل اثيل بروميل أمين ثالثي**	**مثيل ايسو بروميل أمين ثانوي**
$CH_3 - \ddot{N} - CH_3$ with H attached	$CH_3 - \ddot{N} - H$ with H attached	$CH_3 - \ddot{N} - CH_3$ with CH_3 attached
ثلاثي مثيل أمين ثالثي	مثيل أمين أولي	ثنائي مثيل أمين ثانوي

الخواص الفيزيائية للأمينات:

١- تـزداد درجـات غلـيانها بازدياد أوزانها الجزيئية، وأن درجات غليان الأميـنات الأولية أعلى من الثانوية والأخيرة أعلى من الثالثية (التي لها نفـس عدد ذرات الكربون) بسبب تناقص قوة الآصرة الهيدروجينية بين جزيئاتها على التوالي وانعدامها في الثالثية.

٢- الأميـنات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة ذائبة في الماء بسبب إمكانية تكوين أواصر هيدروجينية بينها وبين الماء.

٣- لبعض الأمينات المتطايرة روائح مميزة.

الخواص الكيميائية للأمينات:

تشابه الأمينات في خواصها الأمونيا فهي قاعدة لويس بسبب وجود زوج إلكتروني حر على ذرة النيتروجين يكتب على شكل نقطتين ومن تفاعلاتها:

أ. تتفاعل مع الماء: فتعطي مشتقات هيدروكسيد الأمونيوم:

أمين أولي $RNH_2 + H \quad OH \rightleftharpoons R N^+H_3OH^-$

أمونيا $NH_3 + H \quad OH \rightleftharpoons N^+H_4OH^-$

ب. تتفاعل مع الحوامض: فتعطي أملاح الأمونيوم المعوضة:

$$CH_3NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow [CH_3\ NH_3] + CH_3COO^-$$

مثيل أمين — حامض الخليك — مثيل أمونيوم — خلات

$$CH_3NH_2 \ + \ H \quad Cl \longrightarrow CH_3NH_3Cl^-$$

مثيل أمين — حامض الهيدروكلوريد — كلوريد مثيل أمونيوم

ج- تفاعل بروبيل أمين مع حامض الكبريتيك:

$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow HSO_4H \quad CH_3CH_2CH_2 \quad N^+H_3SO_4H^-$$

تحضير الأمينات:

هناك ثلاث طرق أساسية لتحضير الأمينات:

١- تفاعلات الأستبدال النيوكليوفيلي من تفاعل الأمونيا مع هاليد الكيل:

$$RNH_2 \xrightarrow{OH^-} Rx \ + \ NH_3 \longrightarrow R\,N^+\,H_3X^-$$

(هاليدات ألكيل) أمونيا — أمين

مثال:

تفاعل الأمونيا مع يوديد المثيل فينتج ملح الأمونيوم المعوض:

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow CH_3N^+H_3I^-$$

يوديد مثيل أمونيوم

وعـــند إضافة قاعدة قوية كهيدروكسيد الصوديوم يتحرر الأمين (وهو قاعدة ضعيفة تحررها القاعدة القوية من أملاحها).

$$CH_3\,NH_2 + NaI + H_2O^- \xrightarrow{OH^-} CH_3N^+H_3I^-$$

مثيل أمين

٢- تفاعلات اختزال مركبات النتريل أو الأميد:

$$RCH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{[H]} \overset{O}{\overset{\|}{R}}CNH_2 \quad or \quad RC\equiv N$$

أميد نيتريل أمين

٣- تفاعل إعادة ترتيب الأميد:

$$\overset{O}{\overset{\|}{R}}CNH_2 + OH^- + Br_2 \longrightarrow RNH_2 + CO_3^{-2} + 2OH^- + 2BR^-$$

أميد أمين

أسئلة:

س ١:

كيف تستدل بتجربة على وجود الكربون في المركبات العضوية؟

س ٢: علل:

١ – تفاعلات المركبات العضوية بطيئة؟

٢ – يدعى غاز الميثان بغاز المستنقعات؟

٣ – للنفط الخام رائحة غير مقبولة ؟

٤ – النفط الخام الموجود بالقرب من سطح الأرض (على عمق عشرات الأمتار) يكون ذو نوعية غير جيدة؟

س ٣:

ما المقصود بالهيدروكربونات ؟ اذكر أنواعها ومثل لكل نوع؟

س ٤:

وضح المعادلة الكيميائية لتحضير غاز الميثان مختبرياً.

س ٥:

ما النظرية الأكثر قبولاً في تفسير أصل النفط الخام ؟ ولماذا؟

س ٦:

كيف فسرت النظرية العضوية أصل تكون النفط الخام؟

س ٧:

كيف تميز عملياً بين الهيدروكربونات المشبعة والهيدروكربونات غير المشبعة؟.

س ٨:

أيهما أكثر فعالية الميثان أم الاثيلين ؟ ولماذا ؟ وكيف تستدل على ذلك؟

س ٩:

قارن بين غازات الميثان والاثيلين والاستيلين من حيث:

١- اللون والرائحة .
٢- قابلية الذوبان في الماء.
٣- الاشتعال في الهواء.
٤- التفاعل مع ماء البروم.
٥- الفعالية.
٦- طريقة الجمع عند التحضير المختبري.
٧- أيها هيدروكربون مشبع وأيها غير مشبع.

أجوبة:

ج١:

بتسخين قليل من السكر نلاحظ تخلف مادة سوداء هي كربون نقي وهذا يدل على وجود الكربون في تركيب السكر الذي هو مركب عضوي.

ج٢:

١- لأن ذراتها ترتبط بأواصر تساهمية قوية.
٢- لأنه يتكون في مياه المستنقعات نتيجة لتفسخ المواد العضوية فيها.
٣- بسبب احتوائه على مركبات كبريتية.
٤- لفقدانه الكثير من المواد المتطايرة المرغوبة فيه.

ج٣:

الهيدروكربونات:

هـــي مركبات عضوية تتكون من عنصري الكربون والهيدروجين فقط وتقسم إلى نوعين:

١. **الهيدروكربونات المشبعة:**

هي التي ترتبط ذرات الكربون فيها بأواصر تساهمية مفردة وتكون غير

فعالة مثل الميثان والإيثان.

٢. **الهيدروكربونات غير المشبعة:**

هـــي التـــي ترتـــبط ذرتي كربون فيها بأصرة تساهمية ثنائية أو ثلاثية وتكون فعالة مثل الإثيلين والإستيلين.

ج٤:

يحضـــر بتســـخين خـــلات الصوديوم مع خليط هيدروكسيد الصوديوم وأوكسيد أو هيدروكسيد الكالسيوم ويجمع الغاز بإزاحة الماء إلى الأسفل.

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

خلات الصوديوم + هيدروكسيد الصوديوم + هيدروكسيد الكالسيوم

ج٥:

هي النظرية العضوية لأن هناك دلائل تؤكد صحة هذه النظرية ومن هذه الدلائل اكتشاف آثار لمتحجرات حيوانية مجهرية بالقرب من الطبقات النفطية.

ج٦:

تكـــون الـــنفط الخام من بقايا نباتات وحيوانات مجهرية بحرية ماتت ثم ترســـبت فـــي قـــاع الـــبحر ثم توالت عليها الترسبات وبفعل الضغط والحرارة الشـــديدين في باطن الأرض تحولت إلى قطرات نفطية أخذت تنساب من خلال مسامات التربة إلى أن استقرت فوق منطقة صخرية غير مسامية أو فوق منطقة مائية وبقيت عائمة عليها.

ج٧:

الهـــيدروكربونات المشـــبعة لا تـــزيل لـــون مـــاء البروم الأحمر بينما الهيدروكربونات غير المشبعة تزيل لونه الأحمر.

ج٨:

الاثيلين أكثر فعالية لأنه هيدروكربون غير مشبع بينما الميثان هيدروكربون

مشـــبع ونســـتدل علـــى ذلك بإمرار كل منهما في ماء البروم الأحمر نلاحظ أن الاثيلين يزيل لونه الأحمر بينما الميثان لا يزيل لونه الأحمر.

ج٩:

الميثان	الاثيلين	الاستيلين
١- عديم اللون والرائحة	١- عديم اللون ذو رائحة طيبة	١- عديم اللون ، له رائحة الثوم
٢- قليل الذوبان جداً في الماء	٢- لا يذوب في الماء	٢- لا يذوب في الماء
٣- يشتعل بلهب أزرق باهت	٣- يشتعل بلهب داخن	٣- يشتعل بلهب داخن
٤- لا يتفاعل مع ماء البروم	٤- يتفاعل مع ماء البروم	٤- يتفاعل مع ماء البروم
٥- غير فعال	٥- فعال	٥- فعال
٦- بإزاحة الماء إلى الأسفل	٦- بإزاحة الماء إلى الأسفل	٦- بإزاحة الماء إلى الأسفل
٧- هيدروكربون مشبع	٧- هيدروكربون غير مشبع	٧- هيدروكربون غير مشبع

الفصل الرابع

الكيمياء الصناعية

الكيمياء الصناعية

الذهب

الرمز الكيميائي: Au

العدد الذري: ٧٩

عدد التأكسد: (+١)، (+٣) حيث يكون Au^{+3} أكثر ثباتاً كما في حامض الكلوروذهبيك $HAuCl_4$ وكلوريد الذهب $AuCl_3$.

ويمكن الحصول على الذهب عند إضافة عامل مختزل قوي مثل كلوريد القصديروز أو الفورمالديهايد إلى محلول حامض الكلورذهبيك فيتحرر الذهب مكوناً محلولاً غروياً ذا لون أزرق أو أحمر أو بني فاتح اعتماداً على حجم دقائق الذهب المتكونة.

ويعتبر الذهب من أشهر الفلزات والمعادن المعروفة، والذهب النقي هو فلز لين يمكن خدشه بسهولة، وهو قابل للطرق والسحب، ويمتاز الذهب بقلة نشاطه الكيميائي، فهو لا يتأثر بالحوامض والقواعد، ولا يذوب في حامض النتريك المركز لأن الحامض لا يستطيع أن يؤكسد الذهب إلى أيونات ذائبة في الحامض، ويستخدم لإذابته مزيجاً من حامضي النتريك والهيدروكلوريك (المركزين بنسبة ٣:١) ويعرف هذا المزيج بالماء الملكي لأنه يذيب ملك الفلزات الذهب.

وبسبب ليونة الذهب فإنه يخلط مع فلزات أخرى كالنحاس أو الفضة أو النيكل لتكوين سبائك أكثر متانة وصلابة من الذهب النقي.

وازداد استعمال الذهب بالإضافة إلى استعماله في صناعة الحلي وغيرها في الصناعة، فقد استخدم في صناعة الترانزستورات المستعملة في

الـــراديوات والـــتلفزيونات وغيرها وبسبب قابليته على السحب إذ يمكن أن يســـحب مـــنه بحجم رأس عود الثقاب سلك يبلغ طوله أكثر من ٣ كم، كما يمكـــن أن تصـــنع مـــنه صفيحة شفافة مساحتها ٥٠م^٢، ويستعمل كذلك في صناعة سبائك متعددة الاستعمالات، إذ تستخدم سبيكة منه ومن البلاتين مثلاً فـــي صـــناعة بعض قطع آلات صنع الألياف الصناعية لكونها مقاومة جداً لفعل المواد الكيميائية.

الأوكسجين

الرمز الكيميائي: O

صيغته الجزيئية: O_2

العدد الذري: (٨) $\frac{K}{2}$ $\frac{L}{6}$

عدد التأكسد: (-١)، (-٢)

يكون الأوكسجين ثنائي التكافؤ في مركباته وذلك لوجود ستة إلكترونات فـــي الغلاف الخارجي (الثاني)، حيث تميل ذرة الأوكسجين لاكتساب إلكترونين لامتلاء غلافها الخارجي.

وللأوكســـجين حالـــتا تأكســـد في مركباته (-١) وتدعى البيروكسيدات $H_2O_2^{-1}$، (-٢) وتدعى الأكاسيد Na_2O^{-2}.

وجوده:

١- يؤلف غاز الأوكسجين ٢١% من حجم الهواء الجوي.

٢- مذاب في الماء.

٣- يؤلف نصف كتلة المواد الكيميائية المكونة للقشرة الأرضية.

٤- ثلثي كتلة جسم الإنسان.

أهميته واستعمالاته:

١ـ غاز الأوكسجين ضروري في عملية تنفس الكائنات الحية.

٢ـ يستعمل في علاج حالات الإغماء أو الاختناق أو الغرق.

٣ـ يستعمل في توليد الشعلة الأوكسي استيلينية المستخدمة في صهر المعادن ولحمها.

٤ـ يستعمل الأوكسجين السائل في وقود الصواريخ.

تحضير غاز الأوكسجين (صناعياً):

يحضر غاز الأوكسجين من الهواء الجوي وبالطريقة التالية:

١ـ تنقية الهواء الجوي من الشوائب.

٢ـ تسييل الهواء (أي تحويله إلى سائل) بوجود ضغط عالي وتبريد شديد.

٣ـ فصل النيتروجين عن الأوكسجين بالتبخير (حيث يحتوي الهواء المسال على هذين الغازين تقريباً) نسبة O_2 = ٢١% و N_2 = ٧٨%.

٤ـ يتبخر سائل النيتروجين لأن درجة غليانه أوطأ من درجة غليان سائل الأوكسجين.

تحضير غاز الأوكسجين في المختبر:

١ـ من التجزؤ الحراري لكلورات البوتاسيوم $KClO_3$ بوجود مسحوق ثنائي أوكسيد المنغنير MnO_2 كعامل مساعد.

العمل:

نضع قليل من مسحوق كلورات البوتاسيوم في أنبوبة اختبار مع قليل من مسحوق ثنائي أوكسيد المنغنيز (كعامل مساعد) ثم نسخن المزيج نلاحظ انصهار كلورات البوتاسيوم تدريجياً ثم ظهور فقاعات غازية من الأوكسجين.

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

كلورات البوتاسيوم   كلوريد البوتاسيوم   غاز الأوكسجين

٢- من تجزؤ فوق أوكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) H_2O_2 بوجود ثنائي أوكسيد المنغنيز كعامل مساعد.

العمل:

نضع قليلاً من ثنائي أوكسيد المنغنيز في دورق مخروطي مغلق فوهته بسداد مطاطي يخترقه أنبوبان أحدهما أنبوب توصيل ينتهي إلى حوض زجاجي فيه ماء أما الأنبوب الثاني فيكون مقمعاً يضاف من خلال محلوله بيروكسيد الهيدروجين، نلاحظ تحرر فقاعات غازية، بعدها نجمع غاز الأوكسجين المتحرر في قنينة مملوءة بالماء موضوعة بشكل مقلوب حيث يزيح الغاز ماء القنينة إلى الأسفل.

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

أوكسجين ماء

العامل المساعد:

هي المادة التي تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي دون أن تستهلك فيه مثل الرمل النقي الناعم، الزجاج المطحون، مسحوق أوكسيد الحديد III (Fe_2O_3) وثنائي أوكسيد المنغنيز، ويكتب العامل المساعد فوق سهم المعادلة.

خواص الأوكسجين :

١- عديم اللون والرائحة.
٢- لا يشتعل ولكنه يساعد في الاشتعال.
٣- يتحد مع العناصر (الفلزية واللافلزية) مكوناً مركبات تسمى الأكاسيد.

الأوكسيد:

هو المادة الناتجة من اتحاد العناصر بالأوكسجين.

التأكسد:

هي عملية اتحاد الأوكسجين بالعناصر.

أنواع الأكاسيد:

هناك نوعان من الأكاسيد هي:

١-الأكاسيد الحامضية (اللافلزية).

٢-الأكاسيد القاعدية (الفلزية).

وتمتاز كل من هذه الأكاسيد بالمميزات التالية:

الأكاسيد الحامضية (اللافلزية)	الأكاسيد القاعدية (الفلزية)
هي الأكاسيد الناتجة من اتحاد اللافلزات بالأوكسجين وتسمى بالحامضية لأنها عندما تذوب في الماء تكون محاليل حامضية تغير لون ورقة زهرة الشمس الزرقاء إلى حمراء.	هي الأكاسيد الناتجة من اتحاد الفلزات بالأوكسجين وتسمى بالقاعدية لأنها عند ذوبانها بالماء تكون محاليل قاعدية تغير لون ورقة زهرة الشمس الحمراء إلى زرقاء.
مثل / اتحاد الكربون والكبريت بالأوكسجين	مثل/ اتحاد الصوديوم أو المغنيسيوم بالأوكسجين.
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$
$S + O_2 \longrightarrow SO_2$	$4Na + O_2 \longrightarrow 2Na_2O$

الأوزون O_3:

تتكون جزيئة الأوزون من تأثير الأشعة فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية (مصدرها الشمس) على جزيئة الأوكسجين، كما يتكون في الجو أثناء حدوث البرق طالتفريغ الكهربائي".

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

والأوزون غاز فعال له رائحة الثوم لشدة أكسدته التي تفوق أكسدة الأوكسجين حيث يشكل الأوزون طبقة في أعالي الجو تدعى طبقة الأوزون.

وتعتـــبر طبقة الأوزون ضرورية لوقاية الكائنات الحية لقابلية الأوزون علـــى امتصاص الأشعة فوق البنفسجية الصادرة عن أشعة الشمس وبذلك تكون طبقة الأوزون حاجزاً طبيعياً لوقاية الكائنات الحية من هذه الأشعة.

الهيدروجين

رمزه الكيميائي: H

صيغته الجزيئية: H_2

العدد الذري: (١)

عدد التأكسد: (+١)

$\frac{K}{١}$

يكون الهيدروجين أحادي التكافؤ في أغلب مركباته وذلك لوجود إلكترون واحد فقط في غلافه الخارجي، حيث تميل ذرة الهيدروجين للمشاركة بإلكترونها للوصول إلى حالة أكثر استقراراً.

وجوده:

١- يوجد في الماء بشكل متحد مع الأوكسجين.

٢- في تركيب مركبات النفط الخام متحداً مع الكربون.

٣- في تحضير غاز الأمونيا المستعمل في صناعة الأسمدة.

٤- يستعمل كوقود خاصة في إطلاق الصواريخ.

٥- يستعمل في ملئ مناطيد الأنواء الجوية.

تحضير غاز الهيدروجين مختبرياً :

يحضـــر فـــي المختبر من تفاعل الخارصين مع حامض الهيدروكلوريك (أو الكبريتيك المخفف).

العمل:

نضع قليلاً من الخارصين في دورق زجاجي مغلق بسداد محكم يخترقه

أنبوبان أحدهما مقمع يسكب من خلاله الحامض والثاني أنبوب توصيل يمتد إلى حـوض فيه ماء، حيث يتفاعل الخارصين مع الحامض محرراً غاز الهيدروجين الـذي يجمـع في قنينة بالماء وموضوعة بشكل مقلوب حيث يزيح الهيدروجين المتحرر الماء إلى الأسفل.

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

غاز الهيدروجين كلوريد الخارصين حامض الهيدروكلوريك خارصين

خواص غاز الهيدروجين (الخواص العامة):

١- قليل الذوبان في الماء.
٢- عديم اللون والرائحة.
٣- يشتعل بلهب أزرق باهت عندما يكون نقياً ويشتعل بفرقعة شديدة إذا كان غير نقي ومخلوطاً بالهواء.
٤- أخف من الهواء.
٥- عامل مختزل.

الهدرجة:

هـي عملية تحويل الزيوت النباتية ذات الرائحة غير المقبولة إلى دهون ذات رائحة مقبولة صالحة للطبخ تعرف بالدهن أو السمن النباتي وذلك باستعمال غاز الهيدروجين.

الاختزال:

هي عملية انتزاع الأوكسجين من الأكاسيد.

المادة المختزلة :

هي المادة التي تستطيع انتزاع الأوكسجين من الأكاسيد مثل الهيدروجين.

ملاحظة:

إن عملية الاختزال هي عكس عملية التأكسد وأن عملية الأكسدة والاختزال

تحدثان في وقت واحد أي أنه في أي تفاعل كيميائي لا توجد عملية اختزال دون وجود عملية أكسدة وبالعكس.

ويعتبر غاز الهيدروجين عامل مختزل فعند إمرار غاز الهيدروجين على أوكسيد النحاس الأسود (المسخن) نلاحظ تغير لون أوكسيد النحاس الأسود إلى اللون الأحمر متحولاً إلى نحاس كما نلاحظ تكوين قطرات مائية.

الاستنتاج:

١- نستنتج أن غاز الهيدروجين قام بانتزاع الأوكسجين الداخل في تركيب أوكسيد النحاس الأسود CuO أي قام باختزاله وحوله إلى نحاس أحمر اللون.

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

ففي هذه الحالة يعتبر الهيدروجين المادة المختزلة، وتدعى هذه العملية الاختزال.

٢- إن أوكسيد النحاس CuO قام بأكسدة غاز الهيدروجين وحوله إلى ماء فالعملية هي عملية أكسدة وأن أوكسيد النحاس مادة مؤكسدة.

الماء H_2O:

يتركب الماء من عنصري الهيدروجين والأوكسجين بنسبة حجمين من غاز الهيدروجين إلى حجم واحد من الأوكسجين.

$$2H_2O \xrightarrow[\text{في ماء محمض}]{\text{تيار كهربائي}} 2H_2 + O_2$$

غاز الأوكسجين   غاز الهيدروجين

عملية التحليل الكهربائي للماء:

نضع كمية من الماء في إناء زجاجي ونضيف قطرات من حامض

الكبريتـــيك ونـــنقل المـــاء المحمـــض إلى جهاز التحليل الكهربائي، نحرر تيار كهربائـــي في الجهاز نلاحظ ظهور فقاعات غازية حول القطبين، حيث يتحرر غـــاز الهيدروجين فوق القطب السالب بينما يتحرر غاز الأوكسجين فوق القطب الموجب. إلا أن حجم غاز الهيدروجين المتحرر هو ضعف غاز الأوكسجين.

الآصرة الهيدروجينية:

هـــي الآصرة الناتجة عن التجاذب بين ذرة هيدروجين لجزيئة ماء وبين ذرة أوكسجين لجزيئة ماء أخرى ويؤدي هذا التجاذب إلى تكتل جزيئات الماء.

ويؤثر وجود الآصرة الهيدروجينية في خواص الماء الفيزيائية في:

١- **درجة غليان الماء:** حيث يمتاز الماء بدرجة غليان عالية نسبياً لوجود هذه الآصرة بين جزيئاته مما يحتاج إلى طاقة حرارية عالية لكسرها.

٢- **درجة إنجماده:** يتمدد الماء بالانجماد بسبب وجود الآصرة الهيدروجينية حيث يكسبه تركيباً بلورياً يمتاز بحجم أكبر وبكثافة أقل، أي أن الماء عندما ينجمد يكبر حجمه وتقل كثافته.

الماء العسر:

هو الماء الذي لا يرغو فيه الصابون بسهولة بسبب احتوائه على أملاح الكالسيوم أو المغنيسيوم الذائبة في الماء، وتكون العسرة على نوعين:

١- العسرة المؤقتة:

ســـببها وجود أملاح كربونات الكالسيوم الهيدروجينية $Ca(HCO_3)_2$ أو أملاح كربونات المغنيسيوم الهيدروجينية $Mg(HCO_3)_2$ الذائبة في الماء.

طريقة الإزالة:

١- بالتسخين حيث تتجزأ هذه الأملاح الهيدروجهنية بالتسخين إلى كربونات الكالسيوم أو كربونات المغنيسيوم غير الذائبة فتترسب في المحلول.

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \xrightarrow{\Delta} Ca(HCO_3)_2$$

٢- بإضافة كربونات الصوديوم التي تتفاعل مع الأملاح الهيدروجينية الذائبة في الماء وتحولها إلى كربونات غير ذائبة تترسب من المحلول.

١- $Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaHCO_3$

٢- العسرة الدائمية:

سببها وجود أملاح كلوريدات أو كبريتات المغنيسيوم أو الكالسيوم الذائبة في الماء.

$MgSO_4 \quad MgCl_2 \quad CaSO_4 - CaCl_2$

طريقة الإزالة:

(١) لا تتجزأ بالحرارة.

(٢) إضـــافة كـــربونات الصوديوم التي تتفاعل مع الأملاح الذائبة فتحولها إلى كربونات غير ذائبة تترسب في المحلول وتفصل بالترشيح عن المحلول.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2Na^+$$

ذائبة — صودا الغسيل — راسب — أيون الصوديوم لا يسبب العسرة

(٣) استعمال المبادلات الأيونية مثل مادة الزيوليت وهي مركبات كيميائية معقدة تتكون من سليكات معقدة للصوديوم والألمنيوم (مادة صلصالية عضوية طبيعية) حيـــث يحصل تبادل أيوني سريع بين أيونات الصوديوم الموجبة (الموجودة في الزيوليت) مع الأيونات الموجبة المسببة للعسرة (Mg^{+2}, Ca^{+2}).

ويمكن تجديد فعالية الزيوليت وإعادة استعماله مرة أخرى بإمرار محلول مركـــز مـــن كلوريد الصوديوم المشبع NaCl (ملح الطعام) حيث يحصل تبادل أيوني بين الزيولايت الذي يحتوي على أيونات Mg^{+2}, Ca^{+2} وأيونات الصوديوم Na_+ لملح الطعام (أي هي عملية غسل الزيولايت الحاوية على (أملاح الكالسيوم أو المغنيسيوم) بمحلول مركز لكلوريد الصوديوم).

مضار الماء العسر:

يسبب الماء العسر:

١- سوء الهضم.

٢- إسراف في استعمال الصابون.

٣- إسراف في الوقود عند التسخين.

٤- أضرار كبيرة في الصناعات الكيميائية.

النيتروجين

رمزه الكيميائي: N

صيغته الجزيئية: N_2.

العدد الذري: ٧

تكافؤ النيتروجين :

١- يكون النيتروجين ثلاثي التكافؤ وعدد تأكسده (-٣) مثل $N^{-3} H^{+1}_3$

٢- ثنائي التكافؤ وعدد تأكسده (+٢) كما في أوكسيد النتريك $N^{+2} O^{-2}$

استعمالاته:

١- يستعمل في صناعة الأدوية والأسمدة والأصباغ والمفرقعات.

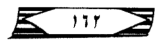
٢- يستعمل سائل النيتروجين في التبريد.

تحضيره في المختبر:

يحضر غاز النيتروجين بتسخين نتريت الأمونيوم.

$$N_2 + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} NH_4NO_2$$

وبسبب كون نتريت الأمونيوم مادة سهلة التحلل في الظروف الاعتيادية



لذا تحضر آنياً في دورق التفاعل بمفاعلة نتريت الصوديوم وكلوريد الأمونيوم حيث توضع هاتين المادتين في دورق التفاعل وتضاف إليها كمية من الماء.

يسخن الدورق تسخيناً هيناً حيث يتصاعد غاز النيتروجين وهنا يجب إيقاف التسخين في الحال لأن التفاعل ماص للحرارة، مما يسبب انخفاض درجة حرارة الدورق بسرعة ويعرضه للكسر بالتسخين المستمر.

$$NaNO_2 + NH_4Cl \longrightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

خواص غاز النيتروجين (الفيزيائية) :

١ - قليل الذوبان في الماء.

٢ - عديم اللون والرائحة.

الخواص الكيميائية:

غاز النيتروجين قليل الفعالية في درجة الحرارة الاعتيادية، ولكنه يصبح فعال نسبياً في درجات الحرارة العالية حيث يتفاعل مع:

١ - بعض الفلزات مكوناً مركبات أيونية تسمى النتريدات.

مثال: إدخال شريط من المغنيسيوم مشتعل في قنينة تحتوي غاز N_2 يستمر اشتعال الشريط مكوناً مسحوقاً أبيض من نتريد المغنيسيوم.

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} Mg_3N_2$$

٢ - يتفاعل مع اللافلزات مكوناً مركبات تساهمية.

أمثلة:

- يتفاعل مع الهيدروجين مكوناً الأمونيا.

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{ضغط}]{\text{حرارة}} 2NH_3$$

- يتحد بالأوكسجين بإمرار شرارة كهربائية في المزيج الغازي مكوناً أوكسيد النتريك.

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{⚡}} 2NO$$ غاز الأمونيا NH_3

استعمالاته:

١- في صناعة الثلج.

٢- يستعمل محلوله المائي كسماد.

٣- يستعمل في صناعة حامض النتريك.

٤- يستعمل بعض مركباته (كلوريد الأمونيوم) في صناعة الخلايا الجافة.

غاز الأمونيا NH_3:

تحضير غاز الأمونيا (صناعياً):

يحضر غاز الأمونيا بطريقة هابر من اتحاد النيتروجين مع الهيدروجين بوجود عامل مساعد وتحت ضغط وحرارة عاليتين.

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{ضغط/حرارة}]{\text{عوامل مساعدة}} 2NH_3$$

تحضيره في المختبر:

يحضر بتسخين كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الصوديوم NaOH أو هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ حيث يمرر غاز الأمونيا المتحرر على مادة أوكسيد الكالسيوم CaO كمادة مخففة ثم يجمع بإزاحة الهواء إلى الأسفل.

$$NaCl + NH_3 + H_2O \xrightarrow{\Delta} NH_4Cl + NaOH$$

خواص غاز الأمونيا (الفيزيائية):

١- عديم اللون.

٢- ذو رائحة مهيجة.

٣- كثافته أقل من كثافة الهواء.

٤- كثير الذوبان في الماء.

ماء الأمونيا:

هو المحلول المائي لغاز الأمونيا، يحتوي على هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH الناتج من ذوبان غاز الأمونيا في الماء.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

أمونيا ماء أيون الأمونيوم أيون الهيدروكسيد

إذ يكون محلوله المائي قاعدي يغير لون صبغة الشمس الحمراء إلى زرقاء.

الكشف عن غاز الأمونيا:

عند تفاعله مع غاز كلوريد الهيدروجين HCl تتكون مادة ضبابية بيضاء كثيفة على شكل دقائق ناعمة جداً من كلوريد الأمونيوم.

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

غاز غاز

والآن كيف نبرهن على قابلية ذوبان غاز الأمونيا في الماء ، وكيف تكون طبيعة المحلول الناتج ؟ ولماذا؟

تجربة النافورة :

حيث يوضع كأس مملوء نصفه بالماء يحتوي على قطرتين من محلول دليل الفينولفثالين ودورق دائري موضوع بشكل مقلوب فوق كأس الماء مسدود بسداد ذي ثقبين، يخترق أحدهما أنبوب زجاجي طويل يمتد إلى قعر الكأس، ويخترق الثقب الآخر أنبوب قطارة تحتوي بضع قطرات من الماء المحتوي على

دليل الفينولفثالين (عديم اللون)، فعند تماس الغاز مع الماء، يذوب فيه، فيتخلخل الضغط داخل الدورق ويندفع الماء من الكأس إلى الدورق بشكل نافورة ويتلون الماء بلون أحمر وردي.

الاستنتاج:

١- إن اندفاع الماء بقوة إلى الأعلى دليل على قابلية الغاز على الذوبان في الماء.

٢- إن تلون الماء بلون أحمر وردي دليل على أن المحلول قاعدي لأن الفينولفثالين يعطي هذا اللون في المحاليل القاعدية.

حامض النتريك HNO_3

تحضيره في المختبر:

يحضر بتسخين مزيج من حامض الكبريتيك المركز ونترات البوتاسيوم تسخيناً هيناً كي لا يتحلل الحامض الناتج.

$$KNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + KHSO_4$$

كبريتات البوتاسيوم الهيدروجينية

خواصه الفيزيائية:

١- الحامض سائل عديم اللون إذا كان نقياً وأصفر عند احتوائه على أكاسيد النيتروجين الناتجة من تجزؤ بعض الحامض.

خواصه الكيميائية:

١- مادة مؤكسدة قوية ومتلفة للمواد العضوية.

٢- يتفاعل مع القواعد مكوناً أملاح.

٣- يتفاعل مع الفلزات ويحرر أيوناتها.

٤- يتفاعل مع الكربونات محرراً غاز CO_2.

ملاحظة:

- يكون لون حامض النتريك أصفر في بعض الأحيان لاحتوائه على أكاسيد النيتروجين الناتجة من تجزؤ بعض الحامض.
- لا يتحرر غاز الهيدروجين عند تفاعل حامض النتريك المركز مع الفلزات لأنه عامل مؤكسد قوي يؤكسد الهيدروجين المتحرر إلى ماء.

استعمالات حامض النتريك :

١- يستعمل في صناعة المفرقعات.

٢- في صناعة الأصباغ والأسمدة والبلاستيكات.

٣- يستعمل لفصل الفضة عن الذهب.

٤- يستعمل في فحص جودة الذهب.

٥- في تحضير الماء الملكي المذيب للذهب.

الماء الملكي:

هو مزيج من حجم واحد من حامض النتريك المركز HNO_3 وثلاثة حجوم من حامض الهيدروكلوريك المركز HCl، وهو مذيب جيد لجميع الفلزات.

الكشف عن حامض النتريك:

عند سكب قطرات من الحامض على قليل من البيض يتصلب ويتلون بلون أصفر.

النترات:

هي أملاح لحامض النتريك وهي مركبات متبلورة بيضاء تذوب بالماء مثل نترات الصوديوم $NaNO_3$ ونترات البوتاسيوم KNO_3.

استعمالات النترات:

١- في صناعة المفرقعات والأصباغ.

٢- في صناعة الأسمدة النتروجينية.

خواص النترات:

١- أملاح متبلورة.

٢- كثيرة الذوبان بالماء.

٣- تتجزأ بالتسخين إلى النتريت مع تحرر الأوكسجين.

$$2NaNO_3 \longrightarrow 2NaO_2 + O_2$$

الكلور

رمزه الكيميائي: CI

صيغته الجزيئية: CI_2

العدد الذري: ١٧

عدد التأكسد: -١

يكون الكلور في معظم مركباته أحادي التكافؤ لميل ذرة الكلور لاكتساب إلكترون واحد لملئ غلافها الخارجي (الثالث)، حيث يحتوي هذا الغلاف على سبعة إلكترونات وبهذا يكون عدد تأكسده (-١).

لا يوجد الكلور حراً في الطبيعة بسبب فعاليته الكيميائية العالية ولاتحاده بسهولة مع غيره من العناصر وتكوينه مركبات الكلور، مثل ملح الطعام (كلوريد الصوديوم).

استعمالات الكلور:

١- يستعمل في تعقيم مياه الشرب وأحواض السباحة.

٢- في قصر ألوان الأنسجة النباتية وتحويلها إلى اللون الأبيض، ولكنه لا يستخدم في قصر الصوف والحرير الطبيعي لأنه يتلف هذه المواد.

٣- يستخدم في تحضير مركبات الكلور المستعملة في العقاقير والأصباغ والمذيبات العضوية.

تحضير غاز الكلور صناعياً:

يحضر غاز الكلور بالتحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم في الماء أو لمنصهر كلوريد الصوديوم في خلية التحليل الكهربائي.

$$2NaCI \longrightarrow 2Na + Cl_2$$

تحضير غاز الكلور في المختبر:

يحضر غاز الكلور في المختبر بأكسدة حامض الهيدروكلوريك المركز بواسطة ثنائي أوكسيد المنغنيز MnO_2 الذي يسلك في هذا التفاعل كعامل مؤكسد حيث يستهلك بعد انتهاء التفاعل.

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

خواص غاز الكلور (الفيزيائية):

١- ذو لون أخضر مصفر.

٢- أثقل من الهواء.

٣- قليل الذوبان في الماء بدرجة الحرارة الاعتيادية.

٤- ذو رائحة خانقة.

٥- غاز سام.

ويمكن إزالة تأثير تنفس الهواء الممزوج بغاز الكلور وذلك باستنشاق بخار الكحول أو الأمونيا بكمية مناسبة.

الخواص الكيميائية لغاز الكلور:

١- يتفاعل غاز الكلور مع الفلزات مكوناً مركبات أيونية – مثل تفاعل الكلور مع الصوديوم المسخن مكوناً كلوريد الصوديوم.

٢- يتفاعل غاز الكلور مع اللافلزات مكوناً مركبات تساهمية – مثل تفاعل الكلور مع الفسفور المسخن مكوناً كلوريدات الفسفور.

٣- يتحد غاز الكلور مع غاز الهيدروجين ببطء في الظل.

- أما عند عرض مزيج الغازين إلى ضوء الشمس المباشر فيحدث تفاعل مصحوب بانفجار.
- أما في الظلام فلا يتحد الغازان تحت الظروف الاعتيادية.

وعند إمرار تيار من غاز الهيدروجين المشتعل في قنينة لغاز الكلوريختفي لون الكلور الأخضر المصفر وذلك بسبب تكون غاز كلوريد الهيدروجين عديم اللون.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

غاز كلوريد الهيدروجين
(عديم اللون)

القصر والتعقيم بالكلور:

لا يتم القصر بالكلور إلا في محيط مائي حيث يذوب الكلور في الماء ويتفاعل معه (ببطء في درجات الحرارة الاعتيادية وبسرعة في ضوء الشمس) إذ يتحد الكلور مع هيدروجين الماء محرراً الأوكسجين في حالته الذرية والذي يمتاز بأنه فعال جداً حيث يقوم بإزالة الألوان النباتية وقتل الجراثيم.

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + [O]$$

أوكسجين بحالته الذرية   محلول كلوريد الهيدروجين

ملاحظة:

لا يزول لون زهرة ملونة أو ورقة نباتية في قنينة فيها غاز الكلور الجاف لأن القصر بالكلور لا يتم إلا بوجود الماء حيث يتفاعل مع هيدروجين الماء محرراً الأوكسجين الذري الذي يقوم بعملية القصر بسبب فعاليته العالية.

المسحوق القاصر:

مركب كيميائي مزيج من هايبوكلوريت الكالسيوم $Ca(ClO)_2$ وكلوريد الكالسيوم القاعدي $CaCl_2.Ca(OH)_2.H_2O$.

وتكون هذه المادة على شكل مسحوق يحضر تجارياً من إمرار غاز الكلور الجاف على هيدروكسيد الكالسيوم الصلب الجاف $Ca(OH)_2$، وتعزى فعاليته في قصر الألوان والتعقيم إلى تحرير حامض الهيبوكلوروز $HClO$ نتيجة لتفاعل هايبوكلوريت الكالسيوم مع ثنائي أوكسيد الكربون الموجود في الماء.

$$Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2HClO$$

حيث يتفكك حامض الهيبوكلوروز بسهولة (لعدم استقراره أو ثباته) في الماء محرراً الأوكسجين الذي يمتاز بأنه فعال جداً في عملية القصر والتعقيم.

$$HClO \longrightarrow HCl + [O]$$

الكلوريدات:

هي أملاح لحامض الهيدروكلوريك تنشأ من إحلال فلز أو جذر أمونيوم NH_4 محل هيدروجين الحامض.

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

وتحضر الكلوريدات أيضاً من اتحاد غاز الكلور المباشر بالفلزات مثل الصوديوم لتكوين كلوريد الصوديوم.

ملاحظة:

جميع الكلوريدات قابلة للذوبان في الماء باستثناء (كلوريد الفضة وكلوريد الزئبق I).

الكشف عن الكلوريدات:

عند إضافة محلول نترات الفضة إلى أحد محاليل الكلوريدات مثل كلوريد الصوديوم يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة الذي لا يذوب في الماء لكنه يذوب بسهولة في محلول الأمونيا.

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

غاز كلوريد الهيدروجين HCl:

تحضير الغاز في المختبر:

يحضر من تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع كلوريد الصوديوم وتسخين المواد المتفاعلة حيث يحدث تفاعل مصحوب بانبعاث غاز كلوريد الهيدروجين الذي يجمع بإزاحة الهواء إلى الأعلى.

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

غاز كلوريد الهيدروجين كبريتات الصوديوم الهيدروجينية

الخواص الفيزيائية لغاز HCl:

١ – عديم اللون.

٢ – أثقل من الهواء.

٣ – ذو رائحة خانقة.

٤ – محلوله المائي حامضي (حامض الهيدروكلوريك HCl) يغير لون زهرة الشمس الزرقاء إلى حمراء.

٥ – كثير الذوبان في الماء.

ملاحظة:

لا يتغير لون ورقة زهرة الشمس الزرقاء عند إدخالها في أحد قنينتين لغاز الكلور الجاف بينما يتحول لونها إلى الأحمر عندما تكون الورقة مبللة بالماء وذلك لأن المحلول المائي لغاز كلوريد الهيدروجين حامضي (هو حامض الهيدروكلوريك) الذي يغير لون زهرة الشمس الزرقاء إلى حمراء.

سؤال: كيف تثبت أن غاز كلوريد الهيدروجين كثير الذوبان بالماء؟ وأن محلوله المائي حامضي؟

الجواب: بواسطة تجربة النافورة باستبدال غاز NH_3 بغاز HCl في الدورق، ونستعمل صبغة المثيل البرتقالية بدلاً من الفينولفثالين.

حيث تتكون نافورة ملونة بلون أحمر نتيجة ذوبان الغاز مما يدل على أن الغاز كثير الذوبان في الماء وأن تلون الماء بلون أحمر دليل حامضية.

الخواص الكيميائية:

١- تفاعل غاز HCl مع الفلزات الساخنة مكوناً كلوريد الفلز ومحرراً غاز الهيدروجين:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

٢- لا يساعد على الاشتعال ولا يشتعل.

الكشف عن غاز كلوريد الهيدروجين:

يمكن الكشف بطريقتين:

١- بتفاعل غاز HCl مع غاز الأمونيا NH_3 حيث تتكون مادة ضبابية بيضاء من كلوريد الأمونيوم.

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

غاز غاز

٢- إمرار غاز كلوريد الهيدروجين في محلول نترات الفضة حيث يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

$$HCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl \downarrow + HNO_3$$

راسب أبيض

الصوديوم

رمزه الكيميائي: Na

العدد الذري: (١١)

عدد التأكسد: +١

وجوده :

يوجد الصوديوم على شكل صخور ملحية (كلوريد الصوديوم) أو أملاح مزدوجة مثل ترسبات الفلدسبار $NaAlSi_3O_8$ أملاح كاربونات ونترات الصوديوم.

مركبات الصوديوم:

- كلوريد الصوديوم $NaCl$.
- هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$.
- كاربونات الصوديوم الهدروجينية $NaHCO_3$.
- كاربونات الصوديوم Na_2CO_3.

أولاً- كلوريد الصوديوم $NaCl$:

ملح على شكل بلورات عديمة اللون في حالته الصلبة، يتكون من عنصري الكلور والصوديوم، حيث تفقد ذرة الصوديوم إلكترونها الخارجي

فيصغر حجمها وتتحول إلى أيون الصوديوم الموجب، وتكتسب ذرة الكلور الإلكترون فيكبر حجمها وتتحول إلى الأيون السالب (الكلوريد)، حيث تتجمع الأيونات الموجبة للصوديوم مع الأيونات السالبة للكلور في مشبك بلوري منتظم بسبب قوة الجذب الكهربائي بين الشحنات مكونة كلوريد الصوديوم بأواصره الأيونية.

$$Na\ e^- \longrightarrow Na^+$$
$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$$
$$Na + Cl \longrightarrow Na^+Cl^-$$

ذوبان كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) في الماء:

يمكن تفسير عملية ذوبان ملح الطعام في الماء في ضوء قوى الجذب الكهربائي الموجودة بين أيونات الكلوريد السالبة وأيونات الصوديوم الموجبة مع جزيئات الماء، حيث تقوم جزيئات الماء بالإحاطة بأيونات الكلوريد وأيونات الصوديوم في المشبك البلوري بحيث يقترب هيدروجين الماء من أيون الكلوريد، ويقترب أوكسجين الماء من أيون الصوديوم، حيث يعملان على سحب الأيونات من المشبك البلوري إلى المحلول المائي لتتكون أيونات حرة محاطة بجزيئات الماء.

استخراج (استخلاص) كلوريد الصوديوم التجاري:

يتم استخراجه من المياه الملحية بعد تبخير الماء منها إما بتعريضها إلى الشمس أو بواسطة المبخرات تحت ضغط واطئ.

استخلاص كلوريد الصوديوم النقي:

يحضر صناعياً بإمرار غاز كلوريد الهيدروجين في المحلول المشبع

لهيدروكسيد الصوديوم حيث يترسب كلوريد الصوديوم الخالي من الشوائب.

خواص ملح كلوريد الصوديوم:

١- نقي، عديم اللون.

٢- ينصهر في درجة حرارة ٨٠٣ْم ويغلي منصهره في ١٤٣٠ْم.

٣- ملح غير متميع إلا إذا احتوى على شوائب مثل MgCl2، (التميع: هو عملية امتصاص بعض الأملاح للرطوبة من الجو (بخار الماء)).

٤- كثير الذوبان في الماء (٣٥,٧ / ١٠٠ غم ماء) في صفر مئوي.

٥- محلوله المائي متعادل.

التحلل الكهربائي للمحلول المائي لكلوريد الصوديوم:

يتحرر الكلور عند القطب الموجب (أكسدة) وغاز الهيدروجين عند القطب السالب (اختزال) حيث يبقى هيدروكسيد الصوديوم في الماء.

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl^2 \uparrow$$
$$Na^+ + OH^- \longrightarrow NaOH \uparrow$$

ثانياً- هيدروكسيد الصوديوم NaOH:

مادة إلكتروليتية قوية تحتوي على أيونات الصوديوم المجبة وأيونات الهيدروكسيد السالبة المرتبطة مع بعضها بأواصر أيونية في الشبكة البلورية، أما أيون الهيدروكسيد فينتج من ارتباط ذرة الهيدروجين بذرة الأوكسجين بآصرة تساهمية حيث تكتسب هذه المجموعة إلكتروناً لتكوّن أيون الهيدروكسيد السالب.

تحضيره:

١- يحضر من التحلل الكهربائي للمحلول المائي لكلوريد الصوديوم:

يحضر هيدروكسيد الصوديوم NaOH من التحلل الكهربائي للمحلول المائي لكلوريد الصوديوم، حيث يحتوي هذا المحلول على أيونات الصوديوم الموجبة Na^+ وأيونات الكلوريد السالبة Cl^-، ويتأين الماء أيضاً إلى أيونات الهيدروجين الموجبة H^+ وأيونات الهيدروكسيد السالبة OH^- حسب المعادلات التالية:

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

ضعيف التأين:

وبإمرار التيار الكهربائي ينجذب أيون الكلوريد وأيون الهيدروكسيد نحو القطب الموجب حيث يفقد أيون الكلوريد إلكتروناً واحداً (لأن قابليته لفقدان الإلكترون أعلى من أيون الهيدروكسيد) متحولاً إلى ذرة كلور لتتحد مع ذرة كلور أخرى لتكوين جزيئة كلور تتحرر بشكل غاز.

تأكسد (عند القطب الموجب) $2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2\uparrow$

أما عند القطب السالب فينجذب أيون الصوديوم وأيون الهيدروجين إليه حيث يكتسب أيون الهيدروجين إلكتروناً متحولاً إلى ذرة هيدروجين والتي تتحد مع ذرة هيدروجين أخرى مكونة جزيئات الهيدروجين، التي تتحرر بشكل غاز حيث أن أيون الهيدروجين قابليته أعلى من أيون الصوديوم على اكتساب الإلكترونات (جهد اختزال $Na < H$).

اختزال (عند القطب السالب) $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$

ويبقى في المحلول عدد متساوي من أيونات OH^- وينتج عنهما هيدروكسيد الصوديوم.

$$Na^+ + OH^- \longrightarrow NaOH$$

٢- يحضر من تفاعل كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الكالسيوم:

حيث يتكون هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الكالسيوم (التي يمكن فصلها بسهولة من التفاعل) بالترشيح كونها قليلة الذوبان في الماء، أما محلول هيدروكسيد الصوديوم فيسحب ويبخر للحصول على المادة الصلبة NaOH.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

محلول مخفف راسب

خواص هيدروكسيد الصوديوم:

١-مادة صلبة لها القابلية على التميع عند تعرضها للهواء الرطب.

٢-مادة قاعدية تتفاعل مع الحوامض القوية والضعيفة مكونة أملاح وماء.

حامض قوي $H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow NaSO_4 + 2H_2O$

حامض ضعيف $CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$

ملاحظة:

نلاحظ ظهور طبقة من الحبيبات وبشكل قشرة جافة على سطح هيدروكسيد الصوديوم، لأنه مادة متميعة لها قدرة كبيرة على امتصاص الرطوبة من الهواء، حيث تتفاعل الطبقة المتميعة من الهيدروكسيد مع ثنائي أوكسيد الكربون في الجو لتكون طبقة من كربونات الصوديوم (لا تذوب في محلول NaOH المركز في المنطقة المتميعة) مشكلة بذلك قشرة جافة على سطح حبيبات هيدروكسيد الصوديوم.

$$CO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

ثالثاً: كربونات الصوديوم Na_2CO_3 وكربونات الصوديوم الهيدروجينية $NaHCO_3$

هي عبارة عن أملاح مشتقة من حامض الكاربونيك H2CO3 الثنائي البروتون (أي الذي يحتوي على ذرتي هيدروجين قابلة للتأين) أو الاستبدال بأيونات الفلز الموجبة، وبذلك يستطيع تكوين نوعين من الأملاح مع الفلزات القلوية (مثل الصوديوم).

```
          O
          ||
         C
       /    \
H —O          O —H
```

فالملح الأول ناتج عن إحلال ذرة واحدة من الصوديوم محل أحد بروتوني الحامض مكوناً كاربونات الصوديوم الهيدروجينية ويسمى ملح هيدروجيني.

أما الملح الثاني فناتج من إحلال أو استبدال ذرتي صوديوم محل بروتوني الحامض مكوناً كربونات الصوديوم ويسمى ملح اعتيادي.

تحضير أو (صناعة) كربونات الصوديوم وكربونات الصوديوم الهيدروجينية:

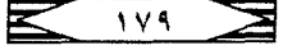
يحضر هذان الملحان من تفاعل ملح الطعام مع غاز ثنائي أوكسيد الكربون وغاز الأمونيا بطريقة صولفي وبعدة مراحل.

١- يتفاعل غاز الأمونيا مع الماء مكوناً قاعدة ضعيفة من هيدروكسيد الأمونيوم.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

٢- ويتفاعل غاز ثنائي أوكسيد الكربون مع الماء مكوناً حامض ضعيف (حامض الكربونيك).

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$



٣- حيث يحصل تفاعل القاعدة الضعيفة مع الحامض الضعيف لتكون كربونات الأمونيوم الهيدروجينية.

$$H_2CO_3 + NH_4OH \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + H_2O$$

٤- وبوجود وفرة من أيونات الصوديوم والكلوريد الناتجة من تفكك ملح الطعام.

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

٥- تتكون كربونات الصوديوم الهيدروجينية قليلة الذوبان في الماء البارد وتترسب من المحلول وتفصل بسهولة وتخزن أو تسوّق.

$$NH_4^+ + HCO_3^- + Na^+ + Cl^- \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4^+ + Cl^-$$

أما كربونات الصوديوم Na_2CO_3 فينتج بالتسخين أو بالتفكك الحراري لكربونات الصوديوم الهيدروجنية $NaHCO_3$.

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

والمعادلة الأيونية للتفكك الحراري لكربونات الصوديوم الهيدروجينية تتم بتفاعل جزيئتان من كربونات الصوديوم الهيدروجينية وتفكك الناتج بالحرارة.

طريقة صولفي:

يتم الحصول على كل من CO_2 والأمونيا NH_3 المستخدمة كمادة أولية في تحضير كربونات الصوديوم بطريقة صولفي وكما يلي:

١- من تسخين حجر الكلس (كربونات الكالسيوم) حيث ينتج ثنائي أوكسيد الكربون وأوكسيد الكالسيوم.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

٢- أما أوكسيد الكالسيوم CaO الناتج فيعامل مع الماء حيث يتكون هيدروكسيد الكالسيوم.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

١- ويتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم مع كلوريد الأمونيوم لاسترجاع الأمونيا.

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

الكالسيوم

رمزه الكيميائي: Ca

العدد الذري: ٣١

عدد التأكسد: +٣

الترتيب الإلكتروني:

الترتيب الإلكتروني لغلافه الخارجي $nS^2\ nP^1$ أي وجود ثلاثة إلكترونات في غلافها الخارجي أي أن تكافؤه ثلاثي ويظهر الكالسيوم تكافؤ أحادي إضافي، بسبب موقعه في الجدول الدوري حيث تسبقه عناصر انتقالية تتم فيها ملئ أوربيتالات d.

وجوده :

يوجد على شكل كربونات مثل المرمر وحجر الكلس على شكل كبريتات كالجبس وصخور الفوسفات $Ca_3(PO_4)_2$على شكل سليكات.

استخلاصه:

يستخلص الكالسيوم بالتحليل الكهربائي لمنصهر الكلوريدات أو الفلوريدات.

مركبات الكالسيوم:

١- أوكسيد الكالسيوم (النورة) CaO.

٢- كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

٣- هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$.

٤- كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$.

٥- فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$.

٦- كربيد الكالسيوم $CaCl_2$.

٧- كلوريد الكالسيوم CaCl2:

١ - أوكسيد الكالسيوم CaO:

هو أوكسيد قاعدي لأنه يتفاعل مع الماء مكوناً محلولاً قاعدياً (هيدروكسيد الكالسيوم) يغير لون ورقة عباد الشمس الحمراء إلى زرقاء.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

استخداماته:

يستخدم في صناعة الجص المستعمل في البناء وذلك:

أ- يرش أوكسيد الكالسيوم بالماء فيتحول إلى هيدروكسيد الكالسيوم.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

ب- يخلط بنسب معينة مع الرمل لزيادة مسامسة عجينة الجص وتسهيل عملية امتصاص غاز ثنائي أوكسيد الكربون الذي يتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم لتكوين كربونات الكالسيوم الصلبة التي تشد أجزاء البناء بشكل متماسك، كما تسهل المسامية عملية فقدان بخار الماء الناتج من التفاعل.

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

٢- كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$:

تستخدم في صناعة الأسمنت والزجاج والجص.

٣-هيدروكسيد الكالسيوم (ماء الكلس) $Ca(OH)_2$:

تحضيره:

يرش الكلس الحي CaO بالماء حيث يتحول هذا من كتل إلى مسحوق أبيض ترابي من هيدروكسيد الكالسيوم.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

خواصه:

قليل الذوبان في الماء الحار ويذوب أكثر في الماء البارد.

٤- كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$:

توجد على شكل جبس $CaSO_4.2H_2O$ الذي يصنع منه جبس باريس.

تحضير جبس باريس:

وذلك بتسخين الجبس بالحرارة، حيث تفقد كل جزيئتين من الجبس ثلاث جزيئات من ماء التبلور.

$$2CaSO_4.2H_2O \rightleftharpoons (CaSO_4)_2.H_2O + 3H_2O$$

جبس باريس

ويستعمل جبس باريس في التجبير وفي التماثيل والبناء، ويتكون الجبس (يتصلب) بخلط جبس باريس الجاف مع الماء حيث يتكون معلق سميك القوام يتحول بعد تميعه إلى كتلة صلدة هي الجبس.

٥- فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$:

يعتبر مصدر السماد الفوسفاتي ويحضر منه سماد السوبر فوسفات

بتفاعلها مع حامض الكبريتيك المركز (لا يمكن استخدامه كسماد بشكل مباشر كونه ملح قليل الذوبان في الماء لذا يحول إلى ملح ذائب بمفاعلته مع حامض الكبريتيك المركز).

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H2SO_4 \longrightarrow Ca(H2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

٦- كربيد الكالسيوم $CaCl_2$:

يستعمل في تحضير الأستيلين بتفاعله مع الماء

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

حيث يتحد غاز الأستيلين مع الأوكسجين في الشعلة الأوكسي أستيلينية وينتج درجة حرارة عالية تكفي لصهر المعادن ولحمها.

$$2C_2H2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

٧- كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$:

يستعمل كعامل مجفف للرطوبة وفي إزالة الجليد من الطرق لأنه مادة متميعة إذ يتميع بشدة وبسرعة مع تولد حرارة كبيرة.

تصنيع الأسمنت:

١- يصنع الأسمنت من التسخين الشديد لخليط من مسحوق حجر الكلس الناعم والطين النقي والماء بنسب معينة في أفران أسطوانية حيث يفقد الماء ثم غاز CO_2، وبعدها يصهر الخليط إلى درجة حرارة ١٣٠٠-١٥٠٠م حيث تتفاعل مكوناته لتعطي كتلاً صغيرة تسمى "الكلنكر" وهي عبارة عن سليكات وألومينات الكالسيوم.

٢- يسحق الكلنكر ويضاف إليه الجبس $CaSO_4$ ليساعد على الإبطاء في عملية تصلب الأسمنت ويسحق الناتج مرة أخرى بشكل متجانس حيث يسوّق.

استعمالاته:

يستعمل في البناء بخلطه مع الرمل والماء والحصى بنسب معينة، أما الخرسانة المسلحة فتنتج من مد قضبان من الحديد داخل الخرسانة الاعتيادية.

الكبريت وبعض مركباته:

رمزه الكيميائي: S

العدد الذري: (١٦).

البناء الإلكتروني له:

رقم الغلاف	عدد الإلكترونات
١	٢
٢	٨
٣	٦

بما أنه لذرة الكبريت (٦) إلكترونات في الغلاف الأخير (كما يلاحظ من البناء الإلكتروني) لذا فإنه يميل لاكتساب إلكترونين لإشباع غلافه الأخير لذلك يكون تكافؤه ثنائي.

وعدد ذرات جزيئة الكبريت هي ٨ ذرات وشكلها حلقي.

وجوده:

١- يوجد حراً بشكل ترسبات في باطن الأرض.

٢- يوجد متحداً بعناصر أخرى بشكل مركبات أهمها الكبريتيدات مثل (CaS , ZnS) والكبريتات مثل (Na_2SO_4 , $CaSO_4$).

استخراجه (طريقة فراش):

١- تمد ثلاثة أنابيب مختلفة الأقطار واحدة داخل الأخرى إلى المنطقة التي توجد فيها ترسبات الكبريت.

٢- من الأنبوب الخارجي (أ) يمرر بخار ماء مضغوط ومسخن إلى ١٧٠ْم ليقوم بصهر الكبريت.

٣- من الأنبوب الداخلي (ج) يمرر هواء حار مضغوط لكي يمتزج مع الكبريت والماء مكوناً رغوة خفيفة ليسهل رفعها إلى الأعلى.

٤- من الأنبوب الوسطي (ب) يسحب منصهر الكبريت ويوضع في أحواض خشبية ويعرض لمصدر حراري لكي يتصلب.

ملاحظة:

إذا صب منصهر الكبريت على شكل قضبان يدعى عندها بـــ (الكبريت العمود).

صور الكبريت :

من أبرز صفات الكبريت التي تفسر سلوكه هي صفة التآصل، فهناك عدد من العناصر تعطي دقائقها عند تجمعها في الحالة الصلبة أشكالاً مختلفة، تتفاوت حسب ترتيب بلوراتها وانتظامها، ولعنصر الكبريت الصلب أكثر من شكل تآصلي، فجزيئات الكبريت تحتوي كل منها على ثماني ذرات S_8 متصلة ببعضها في حلقة تشبه التاج، ويكون الكبريت بعدة أشكال هي:

١- الكبريت المعيني } كبريت متبلور
٢- الكبريت المنشوري }

٣- الكبريت المطاط. كبريت غير متبلور

إن أثبت صورة للكبريت هي الكبريت المعيني حيث تعود إليه صور الكبريت الأخرى.

ويمكن التمييز عملياً بين الكبريت المتبلور والكبريت غير المتبلور حيث أن الكبريت المتبلور يذوب في سائل ثنائي كبريتيد الكربون بينما الكبريت غير المتبلور لا يذوب في هذا السائل.

ملاحظة:

للبرهنة على أن جميع أنواع الكبريت هي صور لنفس العنصر نقوم بحرق أي صورة منها فيعطي نفس الناتج وهو غاز ثنائي أوكسيد الكبريت.

تحضير الكبريت المعيني مختبرياً:

يتم تحضير الكبريت المعيني بإذابة قليل من الكبريت في سائل ثنائي كبريتيد الكربون ثم ترشيح المحلول الناتج ويجمع الراشح في زجاجة ونتركها لفترة ساعة من الزمن ليتبخر المذيب نلاحظ تخلف بلورات معينية الشكل.

تحضير الكبريت المنشوري مختبرياً:

يصهر قليل من الكبريت ثم يسكب المنصهر على ورقة ترشيح مطوية بشكل قمع ويترك المنصهر ليتجمد ويكتسي سطحه بقشرة، نثقب الطبقة المتجمدة ثم نفتح ورقة الترشيح نلاحظ تكون بلورات أبرية منشورية الشكل.

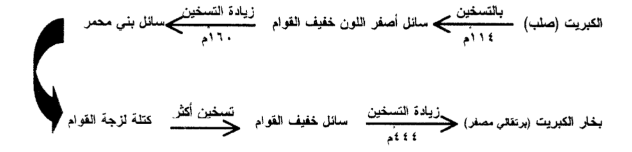
تحضير الكبريت المطاط في المختبر:

يتم تحضير الكبريت المطاط بسكب سائل الكبريت المغلي في كأس فيه ماء بارد نلاحظ أنه يتحول إلى كتلة مطاطية بنية اللون هو الكبريت المطاط.

والجدول التالي للمقارنة بين الكبريت المعيني والكبريت المنشوري والكبريت المطاطي من حيث: ١- اللون ٢- قابلية الذوبان ٣- درجة الانصهار.

الكبريت المعيني	الكبريت المنشوري	الكبريت المطاطي
١- أصفر شفاف	١- أصفر داكن	١- بني
٢- لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في سائل CS_2.	٢- لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في سائل CS_2.	٢- لا يذوب في الماء ولا في سائل ثنائي كبريتيد الكربون.
٣- درجة انصهاره ثابتة	٣- درجة انصهاره ثابتة	٣- درجة انصهاره غير ثابتة.

تأثير التسخين التدريجي على الكبريت:



من المخطط أعلاه نلاحظ أن الكبريت السائل يتحول إلى كتلة لزجة القوام عند تسخينها إلى درجة حرارة عالية، وبزيادة تسخين الكتلة اللزجة يخف قوامها تدريجياً متحولة إلى سائل خفيف القوام، لأن جزيئات الكبريت الحلقية تنفتح إلى سلاسل طويلة تتداخل فيما بينها معطية القوام اللزج، وبزيادة تسخين الكتلة اللزجة تتكسر السلاسل الطويلة إلى جزيئات ثنائية الذرة لذلك يخف قوامها.

استعمالات الكبريت:

١- يستعمل في صناعة البارود الأسود والشخاط والألعاب النارية وذلك لكونه سهل الاحتراق.

٢- يستعمل في صناعة حامض الكبريتيك وسائل ثنائي كبريتيد الكربون وغاز ثنائي أوكسيد الكبريت.

٣- يستعمل في صناعة المطاط.

٤- يستخدم في صنع أعواد الثقاب فهو أحد مكونات المادة التي توضع على رأس العود.

٥- يستخدم في الزراعة لمكافحة بعض الأمراض والحشرات التي تصيب النباتات.

بعض مركبات الكبريت:

١- غاز ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2:

تحضيره مختبرياً :

يحضر من تفاعل كبريتيت الصوديوم مع حامض الكبريتيك المخفف ويجمع الغاز بإزاحة الهواء إلى الأعلى.

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$$

يجمع غاز ثنائي أوكسيد الكبريت عند التحضير المختبري بإزاحة الهواء إلى الأعلى (لأنه أثقل من الهواء).

الخصائص الفيزيائية :

١- عديم اللون ذو رائحة نفاذة.

٢- أثقل من الهواء.

٣- كثير الذوبان في الماء: فالمحلول المائي لغاز SO_2 حامضي ويدعى (حامض الكبريتوز).

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

قلق (يتفكك بسهولة)

لذلك نشم رائحة غاز ثنائي أوكسيد الكبريت من محلول حامض الكبريتوز لأن حامض الكبريتوز قلق يتجزأ إلى غاز ثنائي أوكسيد الكبريت وماء.

$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$

لذلك يعتبر غاز SO_2 أوكسيداً حامضياً لأنه عند ذوبانه في الماء يكون محلول حامضي هو حامض الكبريتوزولذلك يغير لون ورقة عباد الشمس الزرقاء إلى حمراء، ولأنه أيضاً يستطيع التفاعل مع محلول هيدروكسيد

الصوديوم (قاعدة) مكوناً ملحاً وماء.

$$SO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

٤- يسلك المحلول المائي لغاز ثنائي أوكسيد الكبريت كعامل مختزل لأنه يحتوي على مجموعة الكبريتيت $SO_3^{\ 2}$ القابلة للتأكسد، لذلك له قابلية على قصر الألوان النباتية.

٥- يسلك غاز SO_2 كعامل مؤكسد لذلك يستمر شريط المغنيسيوم المشتعل على الاشتعال عند وضعه في غاز ثنائي أوكسيد الكبريت.

سؤال:

وضح سلوك غاز ثنائي أوكسيد الكبريت:

أ- كعامل مختزل.

ب- كعامل مؤكسد.

الجواب:

أ- **كعامل مختزل**: بإمراره في محلول برمنكنات البوتاسيوم الأرجواني المحمض فيزيل لونه الأرجواني.

ب- **كعامل مؤكسد**: عند وضع شريط من المغنيسيوم في قنينة تحتوي على الغاز نلاحظ استمرار الشريط على الاشتعال.

$$2Mg + SO_2 \longrightarrow 2MgO + S$$

استعمالات غاز SO2:

١- يستعمل في تحضير حامض الكبريتيك.

٢- في قصر ألوان المواد العضوية.

٣- لأغراض التعقيم.

٤- في صناعة حفظ الأغذية وذلك لأنه يمنع نمو العفن عليها.

فوائد ومساوئ غاز SO2 مقارنة بغاز الكلور Cl2 كعامل قصر:

الفوائد: غاز SO_2 غير متلف للمواد العضوية بينما غاز Cl_2 متلف لها.

المساوئ: عملية القصر بـ SO_2 عملية مؤقتة بينما عملية القصر بـ Cl_2 دائمية.

٢- غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S:

وجوده :

١- يوجد في المناطق التي يحدث فيها تفسخ المواد العضوية المحتوية على الكبريت.

٢- يوجد مخلوطاً مع الغاز الطبيعي.

تحضير غاز كبريتيد الهيدروجين مختبرياً :

يحضر من تفاعل كبريتيد الحديد II مع حامض الكبريتيك المخفف H_2SO_4 ويجمع الغاز بإزاحة الهواء إلى الأعلى.

$$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S$$

خواصه

١- عديم اللون ذو رائحة كريهة تشبه رائحة البيض الفاسد.

٢- أثقل من الهواء.

٣- معتدل الذوبان في الماء، ومحلوله المائي حامضي يدعى (حامض الهيدروكبريتيك).

٤- غاز سام.

سلوك غاز كبريتيد الهيدروجين :

أ- **كعامل مختزل:** بإمراره في محلول برمنكنات البوتاسيوم الأرجواني المحمض فيزيل لونه الأرجواني.

ب-كعامل مرسب: بإمراره في محاليل بعض الأملاح الفلزية يكوّن معها رواسب ملونة حسب نوع الفلز، فمثلاً:

- بإمراره في محلول كبريتات النحاس يتكون راسب أسود من كبريتيد النحاس (II).

$$CuSO_4 + H_2S \longrightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4$$

راسب أسود

- وبإمراره في محلول كبريتات الخارصين يتكون راسب أبيض من كبريتيد الخارصين.

$$ZnSO_4 + H_2S \longrightarrow ZnS\downarrow + H_2SO_4$$

راسب أبيض

الكشف عن غاز كبريتيد الهيدروجين:

يتم الكشف عن غاز كبريتيد الهيدروجين بإمراره على ورقة ترشيح مبللة بمحلول خلات الرصاص نلاحظ تغير لون ورقة الترشيح إلى اللون الأسود بسبب تكون راسب أسود من كبريتيد الرصاص.

$$(CH_3COO)_2 pb + H_2S \longrightarrow pbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

راسب أسود

والجدول التالي للمقارنة بين غازي ثنائي أوكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين من حيث:

١- اللون والرائحة.

٢- قابلية الذوبان في الماء.

٣- طريقة الجمع عند التحضير المختبري:

غاز H_2S	غاز SO_2
١- عديم اللون ، رائحته كريهة تشبه البيض المتفسخ	١- عديم اللون ، ذو رائحة نفاذة
٢- معتدل الذوبان في الماء	٢- كثير الذوبان في الماء
٣- يجمع بإزاحة الهواء إلى الأعلى	٣- يجمع بإزاحة الهواء إلى الأعلى
٤- حامض الهيدروكبريتيك	٤- حامض الكبريتوز

٣- حامض الكبريتيك H_2SO_4:

تحضير حامض الكبريتيك صناعياً بطريقة التلامس:

١- يحرق الكبريت ليتحول إلى غاز ثنائي أوكسيد الكبريت.

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

٢- يخلط SO_2 مع وافر من الهواء ويسخن الخليط في برج التلامس الذي يحتوي على عامل مساعد مثل خماسي أوكسيد الفناديوم أو البلاتين فيتأكسد SO_2 إلى ثلاثي أوكسيد الكبريت.

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[\text{أو } pt]{V_2O_5} 2SO_3$$

٣- يمتص SO_3 من قبل حامض الكبريتيك المركز فيتحول إلى حامض الكبريتيك الداخن.

$$SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

٤- يخفف حامض الكبريتيك الداخن بكمية كافية من الماء لتحويله إلى حامض الكبريتيك المركز.

$$H_2S_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

خواصه الفيزياوية:

١- سائل زيتي القوام.

٢- عديم اللون.

٣- يغلي في درجة أعلى من ٣٣٠°م.

ملاحظة مهمة:

إن الطريقة الصحيحة لتخفيف حامض الكبريتيك المركز بأمان هي بإضافة الحامض إلى الماء بصورة تدريجية مع الرج والتحريك لكي تتوزع الحرارة على أجزاء الماء، ولا يجوز إضافة الماء إلى حامض الكبريتيك المركز عندما يراد تخفيفه، لأنه تتولد حرارة عالية تكفي ليتبخر الماء ويتناثر الحامض معه خارج الوعاء الذي يحويه.

سلوك حامض الكبريتيك المركز:

أ- **كعامل مجفف:** بإضافته إلى بضع بلورات من كبريتات النحاس المائية الزرقاء $CuSO_4.5H_2O$ نلاحظ أنها تتزهر متحولة إلى مادة بيضاء مما يدل على فقدانها ماء التبلور.

ب- **كعامل منتزع لعنصري الماء:** بإضافة قليل من الحامض إلى السكر نلاحظ اسوداد السكر مما يدل على أن الحامض انتزع عنصري الهيدروجين والأوكسجين من تركيب السكر وتخلف الكربون الأسود.

ج- **كعامل مؤكسد:** بتسخين قطعة من الكربون في حامض الكبريتيك المركز تتحرر غازات أحدها هو غاز ثنائي أوكسيد الكربون مما يدل على تأكسد الكربون بالحامض المركز.

$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

يتفاعل حامض الكبريتيك مع بعض الأملاح ويكون الحوامض التي تكونت منها هذه الأملاح، فمثلاً يتفاعل مع نترات البوتاسيوم لتكوين حامض النتريك ويتفاعل مع كلوريد الصوديوم لتكوين حامض الهيدروكلوريك.

استعمالات لحامض الكبريتيك:

١- يستعمل في تحضير الحوامض الأخرى (لأن درجة غليانه عالية).

٢- يستعمل في تجفيف الغازات (لميله الشديد للاتحاد بالماء).

٣- يستعمل في صناعة بطاريات السيارات لأن محلوله موصل للتيار الكهربائي.

٤- يستعمل في صناعة المتفجرات لأنه عامل مؤكسد.

الكبريتات SO_4^{-2} :

هي أملاح حامض الكبريتيك.

الكشف عن أيون الكبريتات SO_4^{-2}:

يتم الكشف عن أيون الكبريتات بإضافة محلول يحتوي على أيون الباريوم (Ba^{+2}) إلى محلول الكبريتات فيتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم.

$$Ba^{+2} + SO_4^{-2} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow$$

راسب أبيض

تحضير الكبريتات:

تحضر من تفاعل حامض الكبريتيك مع الفلز أو هيدروكسيده أو كربوناته.

أنواع الكبريتات:

هناك أنواع عديدة من الكبريتات يستعمل قسماً منها على نطاق واسع منها:

١- كبريتات الكالسيوم المائية $CaSO_4.2H_2O$:

تستعمل:

أ- في البناء.

ب- في صناعة التماثيل.

ج- في تجبير العظام.

٢-كبريتات المغنيسيوم المائية $MgSO_4.7H_2O$:

١- تستعمل في صناعة الأنسجة القطنية.

٢- في صناعة كبريتات الأمونيوم التي تستخدم كسماد.

الفسفور وبعض مركباته

الرمز الكيميائي: P

العدد الذري: ١٥

البناء الإلكتروني له:

رقم الغلاف	عدد الإلكترونات
١	٢
٢	٨
٣	٥

تميل ذرة الفسفور إلى أن تكون ثلاثية التكافؤ في بعض المركبات، كما تميل إلى أن تكون خماسية التكافؤ في مركباتها الأخرى.

وجوده:

١- يوجد في تركيب الكائنات الحية (تركيب المخ والعظام وصفار البيض).

٢- يوجد في تراكيب غير حية كما في فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$

تحضير الفسفور صناعياً:

يتم بتسخين خليط من فوسفات الكالسيوم والفحم والرمل في فرن كهربائي تسخيناً شديداً بمعزل عن الهواء.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \longrightarrow 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

فسفور أبيض

أنواع الفسفور:

أ- الفسفور الأبيض:

خواصه:

١- أبيض اللون مائل للصفرة.

٢- درجة اتقاده واطئة (٣٥ْم) لذلك يحفظ الفسفور الأبيض داخل الماء لكي لا يشتعل عند تعرضه للهواء.

٣- يتألق في الظلام لأنه يتأكسد في درجات الحرارة الاعتيادية وأن التألق يصاحب عملية تأكسده.

٤- درجة انصهاره واطئة.

٥- تنبعث منه رائحة الثوم رغم كونه عديم الرائحة لأنه يتأكسد في درجات الحرارة الاعتيادية محرراً غاز الأوزون الذي له رائحة الثوم.

٦- لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في ثنائي كبريتيد الكربون.

٧- أقل كثافة من الفسفور الأحمر.

٨- أكثر فعالية من الفسفور الأحمر بسبب اختلاف كيفية ترابط الذرات المكونة لكل منهما.

٩- سام لأنه يذوب في العصارات الهضمية.

ب- الفسفور الأحمر:

١- أحمر اللون مائل للبنفسجي

٢- درجة اتقاده عالية

٣- لا يتألق في الظلام

٤- يتسامى بالتسخين.

٥- عديم الرائحة.

٦- لا يذوب في الماء ولا في سائل ثنائي كبريتيد الكربون.

٧- أكثر كثافة من الفسفور الأبيض.

٨- أقل فعالية من الفسفور الأبيض.

٩- غير سام لأنه لا يذوب في العصارات الهضمية.

ملاحظة:

١- يتأكسد الفسفور بأوكسجين الهواء مكوناً نوعين من الأكاسيد هما:

أ- ثلاثي أوكسيد الفسفور P_2O_3.

ب- خماسي أوكسيد الفسفور P_2O_5.

٢- يتأكسد الفسفور الأبيض في درجات الحرارة الاعتيادية بينما لا يتأكسد الفسفور الأحمر إلا في درجات حرارة عالية.

ويكون الفسفور مركبات عديدة أهمها:

١- **حامض الفسفوريك H_3PO_4** : يستعمل في صناعة الأسمدة الفوسفاتية.

٢- **فوسفات الصوديوم Na_3PO_4**: يضاف إلى مساحيق الصابون لتزيد من قابليتها على التنظيف، لأنه يتحلل مائياً إلى هيدروكسيد الصوديوم الذي يقوم بإزالة الأوساخ الدهنية.

٣- **فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$**: يستعمل في صناعة الأسمدة الفوسفاتية والفسفور وحامض الفسفوريك.

بالإضافة إلى الاستعمالات الأخرى لأنواع الفوسفات ومنها معاملة عود الثقاب بمحلول فوسفات الأمونيوم للأسباب التالية:

١- لكي يساعد على حمل الشعلة من رأس العود إلى نهايته دون أن تنطفئ.

٢- لكي يشتعل العود بدون دخان.

٣- لكي يمنع اتقاد العود ثانية بعد انطفائه.

مكونات رأس عود الكبريت:

١- مادة قابلة للاشتعال مثل أحد مركبات الكبريت.

٢- مادة مؤكسدة مثل كلورات البوتاسيوم.

٣- مادة تزيد من قوة الاحتكاك مثل مسحوق الزجاج.

٤- مادة صمغية لربط المكونات.

كيفية اشتعال العود:

عند حك رأس العود بجانب العلبة تظهر الشعلة أولاً على جانب العلبة ومنها تنتقل إلى رأس العود ومن ثم إلى العود.

الأسمدة الفوسفاتية:

وكذلك تستخدم الفوسفات في صناعة الأسمدة وتكون بعدة أنواع:

١- سماد السوبر فوسفات الاعتيادي.

٢- سماد السوبر فوسفات الثلاثي.

أهميتها للنباتات السنبلية:

١- تقوي سيقانها.

٢- تعجل في نمو بذورها.

٣- تزيد من مقاومتها للأمراض.

تحضير سماد السوبر فوسفات الاعتيادي:

يتم تحضيره بمعاملة فوسفات الكالسيوم مع حامض الكبريتيك.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية — كبريتيد الكالسيوم

السوبر فوسفات

ويجب عدم استعمال فوسفات الكالسيوم مباشرة كسماد فوسفاتي لأنه ملح قليل الذوبان جداً في الماء، لذلك يجب تحويلها إلى سوبر فوسفات لأنها قابلة للذوبان في الماء.

الحديد وبعض مركباته

رمزه الكيميائي: Fe

العدد الذري: ٢٦

عدد التأكسد: (+٢)، (+٣).

للحديد تكافؤ ثنائي، Fe^{+2} حديد (II) في بعض المركبات وتكافؤ ثلاثي: Fe^{+3} حديد(III) في مركبات أخرى.

العلاقة بين حالتي التأكسد للحديد:

يتحول أيون الحديد Fe^{+2} (الحديدوز) إلى Fe^{+3} حديديك وبالعكس بعملية أكسدة واختزال وفق المعادلة التالية:

يختزل Fe^{+3} (يكتسب إلكترون) يتحول إلى أيون الحديد Fe^{+2} ← اختزال

$$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e^-$$

يتأكسد Fe^{+3} (يفقد إلكترون) يتحول إلى أيون Fe^{+3} ← أكسدة

وتكون حالة التأكسد (+٣) للحديد أكثر استقراراً وثباتاً من حالة التأكسد (+٢) لأنه في حالة التأكسد الثلاثية يفقد الحديد ثلاثة إلكترونات، إلكترونين من الغلاف الثانوي (S) وإلكترون من الغلاف (d) حيث يبقى في مستوى (d) خمسة إلكترونات وهي حالة أكثر استقراراً لأن الغلاف (d) يكون نصف مشبع.

وجوده:

لا يوجد الحديد حراً في الطبيعة بل يوجد متحداً بعناصر أخرى بشكل

خامات أهمها:

١- الهيماتايت (Fe_2O_3).

٢- المغنيتايت (Fe_3O_4).

والحديد هو أحد العناصر الداخلة في تركيب هيموغلوبين الدم.

خواصه الفيزيائية:

١- مقطعه المصقول فضي لماع.

٢- جيد التوصيل للحرارة والكهربائية.

٣- قابل للتمغنط.

الصدأ:

هو عبارة عن طبقة بنية اللون مائلة إلى الإحمرار تنفصل من سطح الحديد على شكل قشور، وصيغته الكيميائية $Fe_2O_3\text{-}n.H_2O$، وهو أوكسيد الحديد III المائي حيث n عدد غير محدود من جزيئات الماء، ويحدث للحديد عند تعرضه للهواء الجوي، كما أن الحوامض والمواد الإلكتروليتية تكون عوامل مساعدة، ولا يتوقف تكون الصدأ عند السطح الخارجي لقطعة الحديد لأن طبقة الصدأ تتفتت وتتساقط بشكل قشور فتسمح للحديد بالاتصال بالهواء لذلك يستمر تكون الصدأ.

الوقاية من صدأ الحديد:

للوقاية من الصدأ يطلى الحديد بأنواع مختلفة من المواد لغرض وقايته من الصدأ حيث تقوم هذه المواد على منع تماس الحديد مع كل من الرطوبة والهواء (الماء والأوكسجين) ومنها:

١- الأصباغ: التي تحتوي على أوكسيد الرصاص الأحمر أو كرومات الخارصين.

٢- الغلونة: وهي عملية طلاء الحديد بعنصر الخارصين وتتم العملية بتغطيس قطع الحديد في الخارصين المنصهر حيث يكتسي الحديد بطبقة

رقيقة من الخارصين (الذي يتأكسد بصعوبة) ويدعى الحديد المغلون محلياً بالجينكو المستخدم في صناعة أنابيب الماء، أما عملية تغطيس صفائح الحديد في القصدير المنصهر حيث يكتسي الحديد بطبقة رقيقة من القصدير المقاوم للتأكسد فينتج ما يسمى بالتنك المستخدم في صناعة علب حفظ الأغذية.

٣- **الطلاء الكهربائي**: عملية طلاء الحديد بطبقة من المعادن التي لها مقاومة كبيرة على التأكسد مثل الكروم والنيكل حيث يمكن ترسيب طبقة رقيقة من هذه الفلزات على الحديد بطريقة الطلاء الكهربائي.

ويتأثر الحديد بالمواد الآتية :

١- الهواء الرطب: حيث يصدأ الحديد عند تعرضه للهواء الرطب.

٢- الهواء في درجات الحرارة العالية (درجة الاحمرار): حيث يتأكسد الحديد مكوناً أوكسيد الحديد المغناطيسي.

$$3Fe + 2O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

٣- بخار الماء: حيث يتفاعل الحديد مع بخار الماء مكوناً أوكسيد الحديد المغناطيسي ومحرراً غاز الهيدروجين.

٤- الحوامض غير المؤكسدة (مثل حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك المخفف): حيث يتفاعل الحديد مع هذه الحوامض مكوناً ملح الحديد (II) ومحرراً غاز الهيدروجين.

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

٥- الحوامض المؤكسدة (مثل حامض الكبريتيك المركز الساخن وحامض النتريك): حيث يتفاعل الحديد مع هذه الحوامض ولكن لا يتحرر غاز الهيدروجين حيث أنه يتأكسد إلى ماء.

٦- الكبريت: تتفاعل برادة الحديد مع مسحوق الكبريت بالتسخين مكوناً كبريتيد الحديد (II)

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

٧- الكلور: يتفاعل الحديد المسخن إلى درجة الاحمرار مع غاز الكلور مكوناً كلوريد الحديد (III).

$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

استخلاص الحديد (طريقة الفرن النفاخ):

١- يوضع خليط خام الحديد وفحم الكوك وحجر الكلس داخل الفرن النفاخ من الفتحة العلوية للفرن.

٢- يمرر تيار من الهواء الساخن من أسفل الفرن فيحترق الفحم مما يؤدي إلى تسخين الفرن وتكوين غاز أحادي أوكسيد الكربون والذي يقوم باختزال خام الحديد حسب المعادلة الآتية:

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

١- أما حجر الكلس ففائدته لتخليص خام الحديد من الشوائب وخاصة الرمل وذلك نتيجة تفاعل أوكسيد الكالسيوم (الناتج من تحلل كربونات الكالسيوم) مع الرمل مكوناً سليكات الكالسيوم (الخبث) التي تتجمع فوق منصهر الحديد. يدعى الحديد الناتج من الفرن النفاخ بـــ (حديد الزهر).

٢- يسحب منصهر الحديد الذي يتجمع في أسفل الفرن من فتحة خاصة.

الخبث:

هو سليكات الكالسيوم التي تتكون في الفرن النفاخ نتيجة تفاعل أوكسيد الكالسيوم (الناتج من تحلل حجر الكلس) مع الرمل، ويستفاد من الخبث في صناعة الإسمنت أو الكونكريت أو لرصف الطرق.

أنواع الحديد :

١- **حديد الزهر:** يستفاد منه للحصول على أنواع الحديد الأخرى.

٢- **حديد الصب (يدعى محلياً الآهين):** هو الحديد الناتج من صب منصهر حديد الزهر في قوالب ويكون نوعين:

أ- حديد الصب الأبيض (قوالب معدنية).

ب- حديد الصب الرمادي (قوالب رملية).

استعمالات حديد الصب:

يستعمل في صناعة بعض أجزاء المدافئ وأنابيب وأغطية المجاري.

ملاحظة: يمتاز حديد الصب بأنه صلب جداً ولكنه هش.

٣- **حديد الصب (الفولاذ):** يستعمل في صناعة قضبان سكك الحديد والجسور والدروع والمغانط وغيرها.

صناعة الفولاذ:

يستخرج الحديد من خاماته باختزالها بأول أوكسيد الكربون في فرن كبير يسمى الفرن اللافح، ويدعى الحديد الناتج (حديد الصبّ) وهو هش، سريع الصدأ، لذا فهو غير صالح للاستخدام في المجالات العملية، كالبناء وصناعة السيارات، لذلك يضاف إليه كميات محسوبة بدقة من فلزات ولا فلزات أخرى لتحسين خصائصه وإكسابه خصائص أخرى مرغوبة، فمثلاً عند إضافة كميات من النيكل والكروم إلى الحديد يصبح أكثر صلابة ولا يصدأ ويسمى هذا النوع من الحديد الفولاذ الذي لا يصدأ (Stainless steel) ويستخدم في صناعة أجزاء كثيرة من السيارة وأدوات المطبخ كالملاعق والشوك والسكاكين وغيرها، وعند إضافة الكربون إلى الحديد بنسبة (٠,٢ ١,٥ %) بالكتلة يصبح الحديد أكثر صلابة ويسمى عندها الفولاذ القابل للطرق ويستخدم في أعمال البناء وصناعة الجسور والسفن وأجسام السيارات.

أكاسيد الحديد:

١-أوكسيد الحديد (II) FeO:

يحضر في المختبر بتسخين كبريتات الحديد (II).

$$FeSO_4 \longrightarrow FeO + SO_3$$

وأوكسيد الحديد (II) FeO هو أوكسيد قاعدي يتفاعل مع الحامض مكوناً ملح الحديد (II) وماء.

$$FeO + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2O$$

٢-أوكسيد الحديد (III) Fe_2O_3:

يحضر في المختبر من تسخين هيدروكسيد الحديد (III).

$$4Fe(OH)_3 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 6H_2O$$

وأوكسيد الحديد (III) Fe_2O_3 هو أوكسيد قاعدي يتفاعل مع الحوامض مكوناً أملاح الحديد (III).

$$Fe_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

٣-رباعي أوكسيد ثلاثي الحديد (أوكسيد الحديد المغناطيسي) Fe_3O_4:

يحضر في المختبر من تفاعل بخار الماء مع الحديد المسخن إلى درجة الاحمرار.

وأوكسيد الحديد المغناطيسي ذو صفات قاعدية يتفاعل مع الحوامض مكوناً أملاح الحديد (II) وأملاح الحديد (III) لأنه مكون من أوكسيد الحديد (II) FeO وأوكسيد الحديد (III) Fe_2O_3.

الحديد المغلون :

هو الحديد المطلي بالخارصين مثل أنابيب مياه الشرب وخزانات المياه، وتدعى صفائح الحديد المطلية بالخارصين محلياً بـــ (الجينكو) وتدعى صفائح

الحديد المطلية بالقصدير محلياً بـــ (تنك).

السبائك:

هي مخاليط صلبة لعنصرين أو أكثر يكون أحدهما فلزاً مثل سبيكة لحيم المعادن المكونة من الرصاص والقصدير.

الملاغم:

هي مخاليط ناتجة من إذابة فلز في الزئبق وتكون سائلة في درجات الحرارة الاعتيادية إذا كانت نسبة الفلز قليلة مثل الملغم الناتج من إذابة الفضة في الزئبق والذي يستخدم في حشو الأسنان.

الكشف عن أيون الحديد Fe^{+2}:

يتم بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول أحد أملاح الحديد (II) حيث يتكون راسب أخضر ترابي من هيدروكسيد الحديد (II).

$$Fe^{+2} + 2OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

راسب أخضر ترابي

الكشف عن أيون الحديد Fe^{+3}:

يتم بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول أحد أملاح الحديد (III) يتكون راسب بني محمر من هيدروكسيد الحديد (III).

$$Fe^{+3} + 3OH \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

راسب بني أحمر

ويتم التميز عملياً بين أملاح الحديد (II) وأملاح الحديد (III) بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى كل من محلوليهما فالذي يكون راسب أخضر ترابي هو ملح الحديد (II) والذي يكون راسب بني محمر هو ملح الحديد (II).

$$FeCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + 2NaCl \downarrow$$

راسب أخضر ترابي

$$FeCl_3 + 3NaOH \longrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3NaCl \downarrow$$

راسب بني محمر

الألمنيوم وبعض مركباته

الرمز الكيميائي: Al

العدد الذري: ١٣

البناء الإلكتروني له:

رقم الغلاف	عدد الإلكترونات
١	٢
٢	٨
٣	٣

بما أن لذرة الألمنيوم ثلاثة إلكترونات في الغلاف الأخير لذلك فهي تميل لفقدان ثلاثة إلكترونات مكونة أيوناً موجباً ثلاثي الشحنة Al^{+3} لذلك يكون تكافؤ الألمنيوم ثلاثي.

خصائصه:

١- فلز فضي لامع.

٢- قابل للطرق والسحب.

٣- غير سام.

٤- موصل جيد للحرارة والكهرباء.

٥- متين.

٦- مظهرة جذاب.

وجوده:

١-البوكسايت (أوكسيد الألمنيوم المائي).

٢-الكربولايت (فلوريد الصوديوم الألمنيوم).

إن فلز الألمنيوم يقي نفسه من الصدأ والتآكل لأنه يحيط نفسه بطبقة رقيقة صلدة من أوكسيده تلتصق بشدة على سطحه فتعزله عن الهواء والرطوبة فتحميه من التآكل.

ويعتبر فلز الألمنيوم أمفوتيرياً لأنه يستطيع التفاعل مع الحوامض ومع القواعد فمثلاً يستطيع التفاعل مع حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك المخففين ومع هيدروكسيد الصوديوم، ولكنه لا يستمر في التفاعل مع حامض النتريك بسبب تكون طبقة من أوكسيده تعزل الحامض عن الفلز، ولهذا السبب يتم حفظ حامض النتريك في أواني مصنوعة من الألمنيوم.

تفاعلات الألمنيوم:

١-احتراق مسحوق الألمنيوم.

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 + \text{طاقة}$$

٢-تفاعل الألمنيوم مع حامض الهيدروكلوريك المخفف.

$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

٣-تفاعل الألمنيوم مع حامض الكبريتيك المخفف.

$$2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

٤-تفاعل الثرميت:

هو تفاعل مسحوق الألمنيوم مع أوكسيد الحديد (III) ويكون مصحوباً بحرارة كبيرة ولهب ساطع مع تطاير شرر، يسلك الألمنيوم في هذا التفاعل كعامل مختزل.

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe + \text{طاقة}$$

أهميته :

يستفاد من تفاعل الثرميت في لحيم الأجهزة الحديدية الكبيرة وقضبان سكك الحديد.

٥- يكون Al+3 أيوناً معقداً هو أيون الألمنيوم المائي حيث يحيط أيون الألمنيوم نفسه بست جزيئات ماء ويكون ارتباط أيون الألمنيوم بجزيئات الماء عن طريق ستة أواصر تناسقية.

$$\text{بشكل أملاح ألمنيوم} \leftarrow Al^{+3} + 6H_2O \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{+3}$$

٦- يعتبر أيون الألمنيوم المائي من الحوامض الضعيفة لقدرته على فقدان بروتون واحد.

$$\text{أملاح ألمنيوم } [Al(H_2O)_6] \longrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{+2} + H^+$$

طريقة استخلاص الألمنيوم:

١- ينقى خام البوكسايت من الشوائب للحصول على أوكسيد الألمنيوم النقي (الألومينا).

٢- تذاب الألومينا في منصهر الكريولايت في خلية تحليل كهربائية وبإمرار التيار الكهربائي في المحلول يتجمع الألمنيوم على شكل منصهر في أسفل الخلية ويسحب من فتحة خاصة.

ملاحظة:

٣- لا يحلل البوكسايت لوحده كهربائياً عندما يراد استخلاص الألمنيوم منه لأن درجة انصهاره عالية جداً لذلك يضاف البوكسايت إلى الكريولايت عندما يراد تحليله كهربائياً حيث أن البوكسايت يذوب في الكربولايت في درجة حرارة واطئة.

الكشف عن أيون الألمنيوم Al^{+3}:

يتم بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم إلى محلول أحد أملاح الألمنيوم فيتكون راسب أبيض جيلاتيني من هيدروكسيد الألمنيوم.

$$Al^{+3} + 3NaOH \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3Na^{+}$$

أو

$$Al^{+3} + 3OH \longrightarrow AL(OH)_3\downarrow$$

أو

$$AlCl_3 + 3NaOH \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

راسب أبيض جيلاتيني

استعمالات الألمنيوم:

١- في صناعة أواني الطبخ والأبواب والشبابيك.

٢- في صناعة أسلاك لنقل القدرة الكهربائية.

٣- في صناعة المرايا المستخدمة في الأغراض العلمية.

٤- في صناعة الطلاء.

٥- سبائكه تستعمل في صناعة أجزاء الطائرات والسيارات.

٦- تصنع من سبائكه قناني خاصة لحفظ السوائل (سوائل الأوكسجين والنتروجين والأوركون) في درجة حرارة منخفضة جداً، حيث تزداد قوة الألمنيوم كلما انخفضت درجة حرارته.

٧- ومن الاستعمالات الحديثة والمميزة لعنصر الألمنيوم استعماله في صنع المرايا التي تعكس الأشعة الضوئية والأشعة الحرارية بدلاً من الزجاج، وذلك بطلاء صفائح فلزية بطبقة رقيقة من الألمنيوم الذي يتحول إلى أوكسيد متماسك مقاوم، وتستعمل هذه المرايا في المدافئ الكهربائية كعاكسات للحرارة وفي الكشافات الضوئية في مصابيح السيارات كعاكسات للضوء.

سبائك الألمنيوم:

١- **سبيكة الديور ألومين:** تتكون من نسبة عالية من الألمنيوم ونسبة قليلة من كل من النحاس والمغنيسيوم، وتستعمل هذه السبيكة في بناء أجزاء الطائرات لخفتها وصلابتها.

٢- **سبيكة برونز الألمنيوم:** تتكون من نسبة قليلة من الألمنيوم ونسبة عالية من النحاس، وتستعمل هذه السبيكة في صناعة أدوات الزينة لأنها تقاوم التآكل، ويتغير لونها بتغير نسب مكوناتها.

مركبات الألمنيوم:

١- **هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$:**

يحضر من تفاعل محلول أحد أملاح الألمنيوم مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \longrightarrow 3Na_2SO_4 + 2AL(OH)_3$$

٢- **أوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 (الألومينا):**

وهو أبرز مركبات الألمنيوم، ولإحدى تشكيلاته الطبيعية المعروفة بشكل ألفا $(\alpha-Al_2O_3)$ استعمالات مباشرة.

خصائصه:

١-يتميز بالقساوة.

٢-ارتفاع درجة انصهار (٢٠٥٠ْس تقريباً).

٣-مقاوم للتفاعلات.

تحضيره في المختبر:

يحضر بالتسخين الشديد لهيدروكسيد الألمنيوم.

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

استعمالاته:

١- يستخدم في صنع الطوب الحراري المستخدم في تبطين الأفران.

٢- في صناعة ورق الزجاج الذي يستخدمه النجارون والحدادون.

٣- يدخل في تركيب بعض الأحجار الكريمة.

٤- يدخل في تركيب الأسمنت.

٥- يستخدم أوكسيد الألمنيوم في صقل المعادن وتلميعها لأنه مادة شديدة الصلابة.

٣-كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3$:

يستعمل في:

١- صناعة الورق.

٢- تنقية الماء: يضاف إليه قاعدة مثل: $Ca(OH)_2$ فيتكون راسب من هيدروكسيد الألمنيوم الجيلاتيني، فيحمل هذا الراسب معه الكثير من الشوائب الموجودة في الماء.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4$$

الشب $KAl(SO_4)_2\text{-}12H_2O$:

هو كبريتات البوتاسيوم الألمنيوم المائية وهو ملح مزدوج، ويحضر بمزج محلول كبريتات الألمنيوم ومحلول كبريتات البوتاسيوم ثم ترك المحلول ليتبخر ماءه فنحصل على بلورات الشب.

الملح المزدوج: هو ملح لأيونين موجبين مختلفين مثل الشب.

وعند إذابة الشب في الماء تتحرر أيونات K^+ و Al^{+3} و $SO_4\ ^{2}$

استعمالات الشب:

١-يستعمل في تعقيم بعض الجروح الخفيفة حيث يساعد على تخثر الدم.

٢- في تصفية مياه الشرب.

٣- في تثبيت الأصباغ على الأقمشة الطبيعية.

الكربون وبعض مركباته

الرمز الكيميائي: C

العدد الذري: ٦

البناء الإلكتروني له:

رقم الغلاف	عدد الإلكترونات
١	٢
٢	٤

يكون الكربون في أغلب مركباته رباعي التكافؤ فهو يميل إلى تكوين أربعة أواصر تساهمية لصعوبة اكتسابه أو فقدانه أربعة إلكترونات لإشباع غلافه الخارجي لما تحتاجه هذه العملية إلى طاقة كبيرة حيث تكون له حالة تأكسد (+٤) كما في CO_2^{-2}, CS_2^{-2}، أو تكون حالة تأكسد (-٤) كما في الكاربيدات $Al_4^{+3}C_3^{-4}$ (الأيونية).

يستطيع الكربون أن يكون أربع أواصر تساهمية من نوع سجما δ في تهجين من نوع SP^3 كما في الميثان CH_4.

كذلك يكون ثلاثة أواصر تساهمية منفردة من نوع δ في تهجين من نوع SP^2 وآصرة مزدوجة رابعة من نوع π غير مهجنة، مثل الاثيلينC_2H_4.

كما يكون آصرتين تساهميتين منفردة من نوع δ في تهجين من نوع SP وآصرتين مزدوجة من نوع π غير مهجنة، كما في الأستيلين C_2H_2.

وجوده:

١- يوجد حراً نقياً (كالماس والكرافيت)، ويوجد حراً غير نقي (كجميع أنواع الفحم).

٢- يوجد متحداً بعناصر أخرى بشكل مركبات أشهرها الكربونات وغاز CO_2.

والكربون عنصر غير فعال في درجات الحرارة الاعتيادية، تزداد فعاليته بارتفاع درجات الحرارة، وهو لا يذوب في الماء أو في المذيبات العضوية المختلفة لكنه يذوب في بعض المعادن المنصهرة كالحديد المنصهر، وعند تسخين الكربون إلى أكثر من ٣٥٠٠ْم فإن قسماً منه يتبخر دون أن ينصهر.

صور الكربون:

يوجد الكربون نقياً بصورتين هما:

١- الماس.

٢- الكرافيت.

ويختلف الماس والكرافيت عن بعضهما بسبب الاختلاف في التركيب البلوري لكل منهما.

شكل جديد للكربون:

يعتبر الماس والكرافيت من الأشكال التأصلية للكربون، وهما ليسا أشكالاً نقية، وقد اكتشف حديثاً شكلاً جديداً للكربون يتميز بنقاوته الفائقة، ويتكون من جزيئات كربونية عملاقة، ويتكون الجزيء العملاق من ٦٠ ذرة كربون (C_{60})، وقد سمي باسم مكتشفه الأمريكي بكمنستر فوليرين، وأطلق الكيميائيون على هذا الجزيء العملاق الجديد أسم كرة باكي لأنه على شكل كرة مفرّغة.

وفي عام ١٩٩١م استطاع العلماء الكيميائيون من التقاط صورة لهذا الجزيء بواسطة الأشعة السينية، وقد تبين من تركيب الجزيء البلوري كيفية ترتيب ٦٠ ذرة كربون مع التركيبات الخماسية والسداسية المتجاورة، كما أظهرت الصورة وبمساعدة الحاسوب الشكل الهندسي الكروي الشبيه بالقبة.

وللحصول على كرات باكي تسخن قطعة من البرافين باستخدام لهب بنسن، حيث يتكون سناخ أسود يحتوي على كرات باكي.

وتمتاز جزيئات C_{60} بمرونة تفوق أي جزيئات أخرى معروفة، وهذا ما جعلها تستخدم وقوداً لمركبات الفضاء والصواريخ، حيث تتمكن هذه الجزيئات من تحمل ضغوطاً هائلة، فإذا ضغطت باتجاه بعضها البعض فإن ذرات الكربون في الكرات المتجاورة تبدأ بالتنافر فتصبح المادة شديدة الصلابة. وعندما يزداد الضغط بسرعة هائلة وقوة فإن هذه الكرات تتحول إلى ماس.

أما تبريد خليط كرات باكي مع البوتاسيوم أو غيره إلى درجة حرارة منخفضة جداً تصل إلى (-٢٥٥ْس) فإن هذا الخليط تصبح لديه قدرة فائقة على توصيل التيار الكهربائي، ولازالت كرات باكي قيد البحث والدراسة.

الفرق بين الماس والكرافيت:

الماس	الكرافيت
١-مكون من شبكة ثلاثية الأبعاد مركبة من أهرام منتظمة رباعية الوجوه.	١-مكون من طبقات شبكية ثنائية الأبعاد مرتبطة فوق بعضها بقوى ضعيفة وهذه الطبقات الشبكية مكونة من حلقات منتظمة سداسية الأضلاع تقع ذرات الكربون فيها على رؤوس الحلقة (كل طبقة تحتوي على ٦ ذرات كربون) بشكل حلقة سداسية.
٢-ترتبط كل ذرة كربون بأربعة ذرات كربون أخرى بواسطة أواصر تساهمية منفردة من نوع سكما δ قوية ومتجهة نحو رؤوس هرم رباعي الوجوه مثلث القاعدة.	٢-تكون كل ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات كربون أخرى بواسطة ثلاث أواصر منفردة من نوع سكماδ.
٣-إن ذرات الكربون في الماس استعملت إلكتروناتها التكافؤية الأربعة في تهجين من نوع SP^3 .	٣-إن ذرات الكربون استعملت ثلاثة من إلكتروناتها التكافؤية في تهجين من نوع SP^2 أما الإلكترون الرابع فيكون أواصر من نوع (π) بآي مع نظيره من الذرات الأخرى في حالة رنين.

١- مادة شديدة الصلابة بسبب الترابط الشديد بين ذرات الكربون في بلورة الماس.	١- مادة هشة لأنه يتكون من طبقات رقيقة مرتبطة فوق بعضها بقوى ضعيفة لا تمنع من انزلاق الطبقات على بعضها.
٢- عديم اللون شفاف إذا كان نقياً.	٢- ذو لون أسود سنجابي.
٣- رديء التوصيل للكهربائية.	٣- جيد التوصيل للكهربائية.
٤- ليس له ملمس دهني.	٤- له ملمس دهني بسبب الترابط الضعيف بين طبقات الكربون في بلورة الكرافيت مما يسهل تزحلقها بعضها فوق بعض معطية الملمس الدهني.
٥- أكثر كثافة من الكرافيت.	٥- أقل كثافة من الماس.
٦- له بريق ولمعان شديدين لأن الضوء الساقط عليه يعاني انعكاسات وانكسارات يتسبب عنه البريق واللمعان. ويظهر الماس أحياناً بألوان مختلفة بالرغم من أنه عديم اللون بسبب احتوائه على شوائب من أكاسيد الفلزات.	٦- ليس له بريق ولمعان
٧- درجة انصهاره ٣٦٠٠مْ	٧- درجة انصهاره ٣٥٠٠مْ

أهم استعمالات الماس:

١- يستعمل الماس النقي في صناعة الحلي والمجوهرات.

٢- يستعمل الماس غير النقي في تخديش وقطع المجوهرات الأخرى وذلك لأنه مادة شديدة الصلابة.

استعمالات الكرافيت:

١- يستعمل في صناعة أقطاب الخلايا الكهربائية (لأنه موصل للتيار الكهربائي).

٢- يستعمل في صنع مواد التشحيم لأن له ملمس دهني ودرجة انصهاره عالية.

٣- يستعمل في صناعة أقلام الكتابة (المسماة خطأً بأقلام الرصاص) لأنه مادة هشة تترك بلورات ناعمة سوداء عند سحبها على الورق.

٤- يستعمل في صناعة بوادق تستخدم لصهر الفلزات كالذهب لأن درجة انصهاره عالية.

كيف يتكون الماس في الطبيعة؟

يتكون الماس من تبلور الكربون تحت سطح الأرض بتأثير الضغط والحرارة الشديدين.

تفاعلات الكربون:

١- احتراق الكربون في كمية محدودة من الهواء.

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$

٢- احتراق الكربون في وفر (كمية كافية) من الهواء.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

٣- سلوك الكربون كعامل مختزل (أوكسيد النحاس الأسود مع الكربون) حيث يتغير لون أوكسيد النحاس الأسود إلى اللون الأحمر عند تفاعله مع الكربون لأن الكربون عامل مختزل يختزل أوكسيد النحاس الأسود إلى النحاس الأحمر.

$$2CuO + C \longrightarrow 2Cu + CO_2$$

ولذلك يستعمل الكربون في استخلاص بعض الفلزات من أكاسيدها

٤- الكربون مع الكالسيوم في درجة الحرارة العالية.

$$Ca + 2C \longrightarrow CaC_2$$

٥- الكربون المتوهج مع بخار الكبريت

$$C + 2S \longrightarrow CS_2$$

ثنائي كبريتيد الكربون:

٦- الكربون مع حامض الكبريتيك المركز الساخن.

$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

٧- الكربون مع حامض النتريك المركز الساخن

$$C + 4HNO_3 \longrightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

أكاسيد الكربون:

١. غاز أحادي أوكسيد الكربون CO :

وجوده:

أ- يوجد في المناطق التي يحترق فيها الكربون في حيز محدود من الهواء.

ب-يوجد ضمن النواتج الغازية المتكونة من التقطير الإتلافي لفحم الخشب والفحم الحجري ودخان السكائر.

كما يتكون غاز أحادي أوكسيد الكربون في المواقد غير تامة التهوية لأن قسماً من الفحم يحترق مكوناً غاز CO_2 الذي يمر على الفحم الساخن غير المحترق الذي يقوم باختزال CO_2 إلى CO.

تحضير غاز أحادي أوكسيد الكربون مختبرياً:

يحضر بتسخين حامض الفورميك مع حامض الكبريتيك ويجمع الغاز بإزاحة الماء إلى الأسفل.

$$HCOOH \xrightarrow[\text{المركز}]{H_2SO_4} CO + H_2O$$

خصائصه :

١- يسلك غاز CO كعامل مختزل لذلك يستعمل في استخلاص المعادن من خاماتها.

٢- يشتعل غاز CO بلهب أزرق باهت مكوناً غاز CO_2.

٣- غاز CO سام جداً لأنه يتحد مع هيموغلوبين الدم مكوناً مركباً ثابتاً يدعى كاربوكسي هيموغلوبين الذي يسبب عدم قدرة كريات الدم الحمراء على نقل الأوكسجين لأنسجة الجسم وبذلك تقل نسبة الأوكسجين في الدم مما يؤدي إلى الاختناق والزرقة ثم الوفاة.

٢- غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO:

وجوده :

١- يوجد في الهواء الجوي بنسبة قليلة (٠,٠٣ % - ٠,٠٤%).

٢- يوجد مذاباً في المياه الطبيعية.

٣- يوجد في المناطق البركانية.

٤- يتكون من احتراق الوقود الكربوني كالفحم ومشتقات النفط، ومن عملية تنفس الكائنات الحية.

تحضير غاز ثنائي أوكسيد الكربون مختبرياً:

يحضر من تفاعل كربونات الكالسيوم مع حامض الهيدروكلوريك المخفف ويجمع الغاز بإزاحة الهواء إلى الأعلى.

ولا يفضل استخدام حامض الكبريتيك المخفف بدلاً من حامض الهيدروكلوريك المخفف عند تحضير غاز CO_2 في المختبر بسبب تكون كبريتات الكالسيوم غير الذائبة التي تحيط بكربونات الكالسيوم وتعزله عن الحامض فيتوقف التفاعل.

تحضير غاز CO_2 صناعياً:

١- بحرق الفحم الحجري أو فحم الكوك في كمية مناسبة من الأوكسجين.

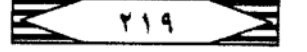
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

٢- من تحلل كربونات الكالسيوم بتسخينه تسخيناً شديداً في أفران خاصة.

$$CaO + CO_2 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3$$

خصائصه:

١- يتجمع غاز ثنائي أوكسيد الكربون في الأماكن المنخفضة من الأرض كالآبار والحفر العميقة لأنه أثقل من الهواء.



٢- غاز CO_2 غير سام ولكن الحياة لا تدوم فيه لعدم قابليته على أكسدة المواد الغذائية في جسم الكائن الحي.

٣- عند تخفيف الضغط فجأة عن سائل CO_2 يتجمد لأنه يتبخر بسرعة شديدة فيؤدي إلى تجمده.

٤- غاز CO_2 معتدل الذوبان في الماء ومحلوله المائي حامضي يعرف بـــ (حامض الكربونيك).

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \text{ (قلق)}$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

الكشف عن غاز ثنائي أوكسيد الكربون:

يتم الكشف عن غاز ثنائي أوكسيد الكربون بإمراره في محلول هيدروكسيد الكالسيوم لفترة قصيرة فنلاحظ تعكر المحلول وتكون راسب أبيض من كربونات الكالسيوم.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{راسب أبيض}}{CaCO_3\downarrow} + H_2O$$

ونلاحظ اختفاء هذا التعكر ويختفي عند استمرار إمرار الغاز، لأن الزيادة من غاز CO_2 تتفاعل مع الماء مكوناً حامض الكربونيك والذي يتفاعل بدوره مع كربونات الكالسيوم غير الذائبة ويحولها إلى كربونات الكالسيوم الهيدروجينية الذائبة في الماء، لذلك يختفي التعكر.

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

$$\underset{\text{غير ذائبة}}{CaCO_3 + H_2CO_3} \longrightarrow \underset{\text{ذائبة}}{Ca(HCO_3)_2}$$

وعند تسخين المحلول الأخير يتعكر ثانية بسبب تفكك كربونات الكالسيوم

الهيدروجينية بالحرارة إلى كربونات الكالسيوم بشكل راسب أبيض بسبب التعكر.

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

استعمالات غاز ثنائي أوكسيد الكربون:

١- يستعمل في إطفاء الحرائق لأنه أثقل من الهواء ولا يشتعل ولا يساعد على الاشتعال.

٢- يستعمل في صناعة المشروبات الغازية.

٣- يستعمل في تحضير كربونات الصوديوم الهيدروجينية وكربونات الصوديوم.

٤- يستعمل في صناعة الثلج الجاف.

الثلج الجاف:

هو ثنائي أوكسيد الكربون الصلب، يستعمل لأغراض التبريد حيث أن تبريده أكثر من الثلج الاعتيادي ولا يخلف ماء لأنه يتسامى.

مركبات الكربون اللاعضوية:

١- كربونات الكالسيوم $CaCO_3$:

وجودها في الطبيعة:

أ- توجد بشكل حجر الكلس أو الرخام (المرمر).

ب- توجد في قواقع وقشور الحيوانات البحرية.

خصائصها:

كربونات الكالسيوم قليلة الذوبان في الماء النقي ولكن تزداد قابلية ذوبانها في الماء الحاوي على غاز ثنائي أوكسيد الكربون لأن غاز CO_2 يتفاعل مع الماء مكوناً حامض الكربونيك والذي يتفاعل بدوره مع كربونات الكالسيوم غير الذائبة ويحولها إلى كربونات الكالسيوم الهيدروجينية الذائبة.

وبالتسخين الشديد لكربونات الكالسيوم إلى ٩٥٠ْم نحصل على أوكسيد الكالسيوم حسب المعادلة التالية:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{حرارة}} CaO + CO_2$$

استعمالات أوكسيد الكالسيوم:

١- في البناء.

٢- في صناعة المسحوق القاصر.

٣- في تحضير كاربيد الكالسيوم.

٤- لأغراض التجفيف (لميله الشديد للاتحاد بالماء).

ملاحظة:

يتفاعل أوكسيد الكالسيوم بشدة مع الماء ويبعث حرارة وينتج عن التفاعل هيدروكسيد الكالسيوم.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + \text{حرارة}$$

السليكون وبعض مركباته

الرمز الكيميائي: Si

العدد الذري: ١٤

البناء الإلكتروني له:

رقم الغلاف	عدد الإلكترونات
١	٢
٢	٨
٣	٤

السليكون رباعي التكافؤ ومعظم مركباته تساهمية لأن له أربعة إلكترونات في الغلاف الأخير فهو يميل للمشاركة بها وتكوين أواصر تساهمية.

وجوده:

لا يوجد السليكون حراً في الطبيعة بل يوجد متحداً بعناصر أخرى بشكل مركبات أهمها ثنائي أوكسيد السليكون SiO_2 (السليكا)، وتكون السليكا على نوعين:

- السليكا النقية (مثل الكوارتز وحجر الصوان).
- السليكا غير النقية (مثل الرمل).

كما يوجد السليكون أيضاً في تركيب الكثير من الأحجار الكريمة مثل (الشذر والعقيق والياقوت).

خصائصه:

١-السليكون عنصر غير فعال تجاه الحوامض وفي درجات الحرارة الاعتيادية إلا أنه يتفاعل مع القواعد محرراً غاز الهيدروجين، وهو شبه موصل للتيار الكهربائي.

طريقة استخلاص السليكون:

يستخلص السليكون بتسخين خليط الرمل مع الكربون أو المغنيسيوم في أفران كهربائية شديدة الحرارة فيختزل ثنائي أوكسيد السليكون إلى السليكون.

استعمال السليكون:

١- يستعمل في صناعة الأجهزة والحاسبات الإلكترونية: لأنه شبه موصل للتيار الكهربائي.

٢- يستعمل السليكا في قطع الزجاج وتخديش الحديد الصلب: لأنها مواد شديدة الصلادة.

٣- يستعمل الرمل الأبيض في صناعة الزجاج: لأن نسبة الشوائب فيه قليلة ويشبه مسحوق الزجاج في مظهره الخارجي.

مركبات السليكون:

السليكات:

هي أملاح تحتوي في تركيبها على السليكون مثل سليكات الكالسيوم $CaSio_3$ وسليكات الصوديوم Na_2Sio_3.

تحضير السليكات:

تحضر السليكات من تفاعل أوكسيد أو كربونات الفلز مع السليكا بالتسخين الشديد.

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

وتسلك السليكا كأوكسيد حامضي لأنها تستطيع التفاعل مع المحاليل القلوية مثل محلول NaOH مكونة ملح السليكات وماء.

$$2NaOH + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

ماء الزجاج:

هو المحلول المركز لسليكات الصوديوم Na_2SiO_3 أو سليكات البوتاسيوم K_2SiO_3 في الماء.

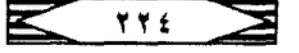
استعمالاته:

١- يستعمل في تحضير الأصباغ المقاومة للاحتراق التي تستخدم في تلوين بعض الأخشاب والأقمشة والورق.

٢- يستعمل كمادة لاصقة رخيصة.

٣- في البناء بخلطة مع الإسمنت لتقوية الإسمنت.

٤- في تحضير الاسمنت المقاوم للحوامض.



صناعة الزجاج:

المواد الأساسية هي:

١-الرمل النقي (السليكا).

٢-حجر الكلس (كربونات الكالسيوم).

المواد الإضافية هي:

١-الزجاج المكسر.

٢-كبريتات الصوديوم.

٣-أوكسيد الألمنيوم.

٤-مواد أخرى تضاف حسب نوعية الزجاج المطلوب.

تحضير عجينة الزجاج:

تخلط المواد الأساسية والمواد الإضافية بنسب معينة ثم يسخن الخليط في فرن إلى درجة (١٣٠٠ ١٤٥٠م) فينصهر الخليط إلى عجينة سهلة التكييف والتشكيل.

أنواع الزجاج:

١- **زجاج الصودا كلس**: يستعمل في صناعة ألواح زجاج الشبابيك والقناني والعلب وغيرها.

٢- **زجاج الرصاص**: يستعمل في صناعة الأدوات الزجاجية الثمينة مثل العدسات والثريات والمواشير والكريستال وغيرها.

٣- **زجاج البايركس**: يستعمل في صناعة الأدوات الزجاجية المختبرية وبعض أدوات الطبخ.

٤- **الألياف الزجاجية**: يستعمل في إنتاج أقمشة الملابس غير القابلة للاحتراق وكعازل حراري وفي نقل المكالمات الهاتفية والبرامج التلفزيونية.

بعض الصناعات الكيميائية

صناعة السكر:

المادة الأولية: قصب السكر أو البنجر السكري.

الصيغة الكيميائية للسكر الاعتيادي $C_{12}H_{22}O_{11}$

الخطوات المتبعة لتصنيع السكر :

١- **الحصول على محلول السكر (العصير):** وذلك بغسل المواد الأولية بتيار سريع من الماء لتخليصها من الأتربة ثم تقطيعها إلى قطع صغيرة وخلطها بكمية كافية من الماء لاستخلاص السكر منها.

٢- **الحصول على محلول سكري رائق ملون:** وذلك بمعاملة محلول السكر (العصير) مع زيادة من أوكسيد الكالسيوم CaO لتخليصها من المواد الزائدة غير المرغوب فيها، والزائد من أوكسيد الكالسيوم يتفاعل مع الماء مكوناً هيدروكسيد الكالسيوم الذي نتخلص منه بإمرار غاز CO_2 في محلول السكر فيتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم مكوناً كربونات الكالسيوم غير الذائبة التي يتم التخلص منها بالترشيح.

٣- **الحصول على محلول سكري رائق عديم اللون:** وذلك بقصر لون محلول السكر بالفحم الحيواني.

٤- **الحصول على سائل ثخين (القطر):** وذلك بتسخين محلول السكر في درجة حرارة واطئة نسبياً وتحت ضغط مخلخل إلى درجة (٦٠ ٦٥°م) (لمنع تحلل السكر) ليتبخر الماء ويزداد تركيز المحلول، والحصول على سائل ثخين (القطر).

٥- **الحصول على بلورات السكر الخام:** وذلك بوضع القطر في أسطوانات

سريعة الدوران.

السكر الخام: هو سكر ذو لون أصفر بسبب احتواءه على بعض الشوائب.

٦- **الحصول على بلورات السكر النقية:** وذلك بتخليص السكر الخام من الشوائب ثم وضع محلوله المركز في أسطوانات سريعة الدوران وتسخينها بالهواء الحار، تجففت بلورات السكر النقية الناتجة وتعبأ في أكياس.

صناعة الفخار:

المادة الأولية: التراب.

التراب:

هو سليكات الألمنيوم المائية مع العديد من الشوائب منها الرمل وأكاسيد المعادن (أغلبها أكاسيد الحديد) التي تعطي اللون المميز للتراب.

تكوينه:

يتكون التراب بتأثير الماء وغاز ثنائي أوكسيد الكربون في الغرانيت (حجر الصوان).

الغرانيت + ماء + CO_2 ⟵ تراب + سليكا + كربونات البوتاسيوم

(سليكات الألمنيوم البوتاسيوم) (سليكات الألمنيوم المائية) (رمل)

تصنيع الفخار:

يتم تصنيع الفخار بخلط التراب مع الماء للحصول على عجينة الطين التي تصنع منها الأدوات المطلوبة وتترك لتجف، ثم توضع وهي جافة في أفران خاصة وتسخن فتنصهر الشوائب وأكاسيد المعادن فيها والتي تعمل على ربط دقائق الطين مع بعضها فيتكون الفخار.

صناعة الورق:

المادة الأولية: الألياف السليلوزية.

الصيغة الكيميائية للسيليلوز: $(C_6H_{10}O_5)_x$.

ترتبط الألياف السليلوزية في النبات بواسطة مادة صمغية تدعى (اللكنين).

مراحل تصنيع الورق:

١- تقطيع المواد الأولية إلى قطع صغيرة ثم تخليصها من الأتربة والشوائب العالقة بها.

٢- تطبخ مع هيدروكسيد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم في قدر كبير دوار يدعى (الهاضمة) ويتم الطبخ تحت ضغط وحرارة عاليين نسبياً فتنتج عجينة سمراء اللون مع سائل ثخين يميل إلى السواد.

٣- تفصل العجينة عن السائل المائل للسواد وتغسل بالماء الحار ثم يقصر لونها بالكلور أولاً ثم بالمسحوق القاصر لإتمام عملية القصر.

٤- تسحب العجينة بمكائن خاصة وتحول إلى صفائح الورق ويضاف إليها بعض المواد لتزيد من جودتها ووزنها ثم تجفف وتكوى وتقطع حسب الطلب.

صناعة الحرير الصناعي (الرايون):

المادة الأولية: الألياف السليلوزية.

الطريقة اللزجة لصناعة الحرير الصناعي (الرايون):

تعامل الألياف السليلوزية بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم بسائل ثنائي كبريتيد الكربون فيتحول السليلوز إلى مادة قابلة للذوبان لزجة تدعى (الفنزكوس) تكبس من خلال ثقوب دقيقة في صفائح معدنية وتستقبل الشعيرات الناتجة في حمام حامض الكبريتيك ثم تبرم إلى خيوط الرايون.

صناعة الصابون :

المادة الأولية: الزيوت النباتية أو الشحوم الحيوانية.

مراحل تصنيع الصابون:

١- **الصوبنة:** هو تفاعل الزيوت النباتية أو الشحوم الحيوانية مع محلول هيدروكسيد الصوديوم للحصول على محلول الصابون.

زيت أو شحم + هيدروكسيد الصوديوم ⟵ صابون + كلسرين

٢- **التمليح:** هو عملية إضافة محلول مشبع من ملح الطعام إلى محلول الصابون وذلك لفصل الصابون عن محلوله حيث يطفو الصابون إلى الأعلى لأنه لا يذوب في الماء المالح.

٣- يفصل الصابون ويضاف إليه بعض الألوان والعطور حسب الرغبة ثم يجفف إلى درجة حرارة معينة ويكبس على شكل قضبان تقطع إلى قطع الصابون المرغوبة.

ملاحظة:

هناك نوع من الصابون لا يتأثر بالماء العسر ولا بالحموضة تنتج من كحولات مستحصلة من النفط الخام، وذلك بمعاملة هذه الكحولات مع حامض الكبريتيك المركز ثم مع هيدروكسيد الصوديوم.

أسئلة:

س١: كيف يعمل النيتروجين على حفظ الحياة؟

س٢: ما سبب تكون نافورة الأمونيا؟

س٣: علل:

١- يستعمل حامض النتريك لفصل الذهب عن الفضة ؟

٢- يستعمل حامض النتريك في فحص جودة الذهب؟

٣- تسود ورقة الترشيح المبللة بمحلول خلات الرصاص عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين عليها؟

٤- يسود السكر عندما يضاف إليه حامض الكبريتيك المركز؟

٥- تألق الفسفور في الظلام؟

٦- انبعاث رائحة الثوم من الفسفور الأبيض رغم كونه عديم الرائحة؟

٧- حفظ الفسفور الأبيض داخل الماء؟

٨- عدم مسك الفسفور الأبيض باليد ؟

٩- الفسفور الأبيض سام بينما الفسفور الأحمر غير سام؟

١٠- عدم استعمال فوسفات الكالسيوم مباشرة كسماد فوسفاتي؟

١١- يجب تحويل فوسفات الكالسيوم إلى السوبر فوسفات لغرض استخدامه كسماد؟

١٢- عدم اتقاد عود الثقاب ثانية بعد انطفائه؟

١٣- الماس مادة شديدة الصلابة؟

١٤- للماس بريق ولمعان شديدين؟

١٥- يظهر الماس أحياناً بألوان مختلفة بالرغم من أنه عديم اللون؟

١٦- للكرافيت ملمس دهني ناعم؟

١٧- استعمال الكربون في استخلاص بعض الفلزات من أكاسيدها؟

١٨- يتغير لون أوكسيد النحاس الأسود إلى اللون الأحمر عند تفاعله مع الكربون؟

١٩- معاملة محلول السكر مع زيادة من أوكسيد الكالسيوم ؟

٢٠- معاملة محلول السكر بالفحم الحيواني؟

٢١- يفضل تبخير محلول السكر في درجة حرارة واطئة نسبياً وتحت ضغط مخلخل؟

س٤ : اكتب معادلات كيميائية موزونة تعبر عن التفاعلات الآتية:

١- بخار الكبريت مع النحاس

٢- الكبريت مع الأوكسجين

٣- بخار الكبريت مع الكربون المتوهج

٤- الكبريت مع حامض الكبريتيك المركز الساخن

٥- الكبريت مع حامض النتريك المركز الساخن

س٥ : اكتب معادلات:

١- احتراق غاز كبريتيد الهيدروجين في كمية محدودة من الهواء.

٢- احتراق غاز كبريتيد الهيدروجين في كمية كافية من الهواء.

س٦ : أكمل الفراغات:

١- يحضر سماد السوبر فوسفات الثلاثي بمعاملة فوسفات الكالسيوم مع حامض الفسفوريك.

٢- يتفاعل الألمنيوم مع كل من حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك المخففين مكوناً أملاح الألمنيوم ومحرراً غاز الهيدروجين.

٣- يتفاعل الألمنيوم مع كل من الحوامض والقواعد مكوناً أملاح الألمنيوم ومحرراً غاز الهيدروجين ويدعى هذا السلوك بالسلوك الأمفوتيري.

س٧: هل يتأثر الحديد بالمواد الآتية وكيف؟

١- الهواء الجاف في درجات الحرارة الاعتيادية (لا يتأثر).

٢- الماء الخالي من الهواء (لا يتأثر).

٣- الهواء الرطب (يتأثر حيث يصدأ الحديد عند تعرضه للهواء الرطب).

س٨: ما فائدة كل من:

١- فحم الكوك.

٢- حجر الكلس المستخدمين في الفرن النفاخ لاستخلاص الحديد.

س٩: ما المقصود بالخبث ؟ وما أهميته؟

س١٠: ما هي العوامل التي تسبب صدأ الحديد ؟ وكيف يمكن الوقاية من الصدأ؟

س١١: ما هو الصابون ؟ وكيف نحصل عليه ؟

س١٢: كيف يمكن الحصول على منظفات لا تتأثر بالماء العسر ؟

أجوبة:

ج١: يقلل من حدة فعالية غاز الأوكسجين سواء في عملية التنفس أو في عمليات الاحتراق.

ج٢: أن تكون النافورة ناتج عن ذوبان غاز الأمونيا في الماء وتخلخل الضغط داخل الدورق مما يسبب اندفاع الماء إلى الأعلى بشكل نافورة.

ج٣:

١- إن الفضة تذوب في الحامض ولا يذوب الذهب.

٢- أنه يذيب الشوائب عدا الذهب.

٣- سبب تكون راسب أسود من كبريتيد الرصاص كما في المعادلة التالية.

$$(CH_3COO)_2\,pb + H_2S \longrightarrow \underset{\text{راسب أسود}}{pbS\downarrow} + 2CH_3COOH$$

٤- أن الحامض ينتزع عنصري الهيدروجين والأوكسجين من تركيب السكر بصورة ماء مخلفاً الكربون الأسود.

٥- لأنه يتأكسد في درجات الحرارة الاعتيادية وأن التألق يصاحب عملية تأكسده.

٦- لأنه يتأكسد في درجات الحرارة الاعتيادية محرراً غاز الأوزون الذي له رائحة الثوم.

٧- لأن درجة اتقاده واطئة يشتعل عند تعرضه للهواء.

٨- لأن درجة اتقاده واطئة وحرارة اليد تكفي لإشعاله فيسبب حرق اليد.

٩- لأن الفسفور الأبيض يذوب في العصارات الهضمية بينما الفسفور الأحمر لا يذوب في العصارات الهضمية.

١٠- لأنه ملح قليل الذوبان جداً في الماء.

١١- لأن فوسفات الكالسيوم ملح قليل الذوبان جداً في الماء بينما السوبر فوسفات قابل للذوبان في الماء.

١٢- لأنه معامل بمحلول فوسفات الأمونيوم.

١٣- بسبب الترابط الشديد بين ذرات الكربون في بلورة الماس.

١٤- لأن الضوء الساقط عليه يعاني انعكاسات وانكسارات يتسبب عنه البريق واللمعان.

١٥- بسبب احتوائه على شوائب من أكاسيد الفلزات.

١٦- بسبب الترابط الضعيف بين طبقات الكربون في بلورة الكرافيت مما يسهل تزحلقها بعضها فوق بعض معطية الملمس الدهني.

١٧- لأنه يسلك كعامل مختزل.

١٨- لأن الكربون عامل مختزل يختزل أوكسيد النحاس الأسود إلى النحاس الأحمر.

١٩- لتخليصه من المواد الزائدة غير المرغوبة فيها.

٢٠- لقصر لون المحلول.

٢١- لمنع تحلل السكر.

ج٤:

١- بخار الكبريت مع النحاس

$$Cu + S \longrightarrow CuS$$

٢- الكبريت مع الأوكسجين

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

٣- بخار الكبريت مع الكربون المتوهج

$$C + 2S \longrightarrow CS_2$$

٤- الكبريت مع حامض الكبريتيك المركز الساخن

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

٥- الكبريت مع حامض النتريك المركز الساخن

$$S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

ج٥:

١- احتراق غاز كبريتيد الهيدروجين في كمية محدودة من الهواء.

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S$$

٢- احتراق غاز كبريتيد الهيدروجين في كمية كافية من الهواء.

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

ج٨:

١- **فحم الكوك**: فائدته لتسخين الفرن ولتوليد غاز أوكسيد الكربون الذي يقوم باختزال خام الحديد.

٢- **حجر الكلس**: فائدته لتخليص خام الحديد من الشوائب وخاصة الرمل.

ج٩:

الخبث: هو سليكات الكالسيوم التي تتكون في الفرن النفاخ نتيجة تفاعل أوكسيد الكالسيوم (الناتج من تحلل حجر الكلس) مع الرمل ، ويستفاد من الخبث في صناعة الإسمنت أو الكونكريت أو لرصف الطرق.

ج١٠:

١- الهواء

٢- الرطوبة

وللوقاية من الصدأ يطلى الحديد بمواد عازلة أهمها: (الأصباغ والخارصين والقصدير).

ج١١: الصابون:

هو ملح الصوديوم أو البوتاسيوم للحامض الشحمي، نحصل عليه من تسخين الدهون مع محلول مائي مركز لهيدروكسيد الصوديوم فتعاني آصرة الاستر في الدهون انقساماً ونحصل على الكليسرين وملح الصوديوم للحامض الشحمي وهو (الصابون).

ج١٢:

من تفاعل حامض الكبريتيك مع مواد هيدروكربونية مستخدمة في تحضير مساحيق الغسيل حيث يتكون الماء وحامض السلفونيك والذي عند معادلته مع بعض القواعد المناسبة لإنتاج أملاح السلفونات التي لمحلولها المائي رغوة شبيهة برغوة الصابون وتمتاز بعدم التأثر بالماء العسر.

التلوث:

تلوث البيئة: هو أي تغير غير مستحسن في الظواهر الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للهواء والماء والتربة، قد يلحق أضراراً أو يؤثر بصورة مؤذية في الكائنات الحية.

أنواع الملوثات :

١- **ملوثات الهواء:** وأهمها:

- ثنائي أوكسيد الكبريت.
- أكاسيد النتروجين والأوزون.

- العوالق الصلبة كالأتربة التي تحملها الرياح والناتجة من عوامل التعرية على التربة (وهي أيضاً من الملوثات التي تنفثها السيارات في الشوارع، مثل الكربون الذي ينتج عن عدم حصول احتراق كامل للوقود).
- أكاسيد الكربون (مثل غاز أحادي أوكسيد الكربون السام).

٢- **ملوثات الماء:** أهمها:

- المنظفات.
- المواد العضوية.
- المواد الكيميائية.

٣- **ملوثات التربة:**أهمها:

- زيادة نسبة الأملاح.
- فقدان التربة خصوبتها.
- زيادة نسبة التصحر.

إن مصادر غاز ثنائي أوكسيد الكبريت في الهواء الملوث هي:

١-مصدر طبيعي من انفجار البراكين.

٢-مصدر غير طبيعي ناتج من الفضلات الصناعية كاحتراق الوقود في مكائن الاحتراق الداخلي أو احتراق النفط الأسود والفحم الحجري واحتراق الأخشاب واستخلاص الفلزات من خاماتها الكبريتيدية.

ويؤثر هذا الغاز في صحة الإنسان حيث يسبب:

- حرقة واحتقان العينين.
- التهابات القصبات الهوائية بالإضافة إلى مشاكل صحية أخرى.

إن خطورة زيادة نسبة غاز ثنائي أوكسيد الكبريت تكمن في اتحاده مع

بخار الماء في الجو مكوناً ضباباً من حامض الكبريتوز.

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

واتحاده مع أوكسجين الهواء مكوناً ثلاثي أوكسيد الكبريت.

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

الذي يتحد بدوره مع بخار الماء مكوناً حامض الكبريتيك.

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

ويسبب هذا الحامض:

١- إتلاف النباتات.

٢- تآكل الهياكل الفلزية والأنابيب وتلفها بسرعة.

٣- تآكل الآثار والتماثيل الحجرية القديمة.

٤- كما يتفاعل هذا الحامض مع الهياكل الرخامية المصنوعة من المرمر الذي هو حجر الكلس (كربونات الكالسيوم المتبلورة).

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

الأمطار الحامضية:

وهي محاليل حامضية ناتجة عن ذوبان أكاسيد الكبريت وأكاسيد الكربون وأكاسيد النتروجين في مياه الأمطار.

الضباب الدخاني:

هو خليط من الغازات السامة والمؤكسدة ناتج من حصول تفاعلات جانبية لأكاسيد النتروجين والأوزون مع المركبات الهيدروكربونية المتصاعدة من فضلات وقود السيارات والمكائن الصناعية الأخرى.

تلوث التربة:

هو الزيادة في نسبة الأملاح وفقدان التربة خصوبتها نتيجة سوء استعمال الروافد والأنهار والقنوات المائية وإهمالها مما أدى إلى اندثارها بالإضافة إلى استعمال التربة بصورة مستمرة وإروائها بواسطة السقي المستمر دون عمليات بزل مرافقة.

وتعتبر الفوسفات من المواد المغذية للنباتات حيث تضاف إلى التربة كسماد للمزروعات ولكن هذه المادة بدأت تلحق أضراراً كبيرة على الكتل المائية وذلك بسبب:

١- كون الفوسفات مادة مغذية للنباتات فهي تعمل على زيادة الطحالب والأشنات مما يؤدي إلى زيادة CO_2 وتحرر O_2.

٢- في حالة الخلل في التوازن الغذائي فهذا يعني زيادة استهلاك الأوكسجين المذاب في الماء من قبل البكتريا الهوائية في عملية التفسخ مما يؤدي إلى حصول خلل ونقص في O_2 المذاب مما يؤدي إلى اختناق أو موت الحيوانات.

٣- وباستمرار عملية التفسخ يستهلك O_2 كلياً من قبل البكتريا الهوائية وينتهي عملها لتحل محلها البكتريا اللاهوائية في تكملة عملية التفسخ للمركبات البايولوجية بدون O_2 مذاب وينتج عن ذلك غازات ذات روائح كريهة مثل NH_3, H_2S.

كما أدى استعمال المبيدات إلى إبادة الكثير من حشرات الآفات الزراعية المختلفة والتي كانت تسبب الكثير من الكوارث الزراعية والمجاعة، ولكن استعمالها بشكل كبير أدى إلى ظهور سلبيات جانبية ذات مردود خطر على حياة الإنسان، لأن هذه المبيدات لا تفرق بين حشرة ضارة وحشرة نافعة، وبعض هذه

الحشرات اكتسب مناعة ضد هذه المبيدات.

وفي الفترة الأخيرة منع استعمال الكلوريدين وال د.د.ت. في مكافحة الحشرات الضارة لكونها مواد خطرة فهي مركبات كيميائية مستقرة وتبقى محافظة على تركيبها لمدة طويلة دون أن تتجزأ.

أما أحدث طريقة استخدمت للقضاء على الحشرات الضارة فهي تحضير مواد كيميائية موجودة في الطبيعة تفرزها الحشرات لغرض جذب الجنس الآخر لإتمام التزاوج، وتسمى هذه المواد الفيرمونات، حيث يتم جذب الحشرات بوضع الفيرمونات في مكان معين لإبادتها.


الفصل
الخامس
الكيمياء
الحياتية

الكيمياء الحياتية

الكيمياء الحياتية: هو علم يدرس التفاعلات الكيميائية داخل أنسجة الكائن الحي من خلال دراسة التركيب الكيميائي للخلية الحية (البروتوبلازم) والتفاعلات التي تطرأ في داخلها.

التركيب الكيميائي للبروتوبلازم: يتكون البروتوبلازم من المواد العضوية والمواد غير العضوية.

وتدرس الكيمياء الحياتية بشكل رئيسي المواد العضوية ومنها:

١- الكربوهيدرات (السكريات).

٢- البروتينات.

٣- الدهنيات.

التركيب الكيميائي للكائنات الحية:

يعرف تدرج الكائنات الحية في تركيبها بمبدأ التسلسل التركيبي للكائنات الحية أو التعضي، ويمكن تلخيص مبدأ التسلسل التركيبي أو التعضي كالتالي:

أجهزة Systems – أعضاء Organs – أنسجة Tissues – خلايا Cells – عضيات Organells – جزئيات Molecules – ذرات Atoms .

وبعض الكائنات لا تتعدى في تعضيها مستوى الخلية مثل البكتيريا والطحالب الخضراء المزرقة وبعض الفطريات، والبعض الآخر لا يتعدى مستوى العضو.

أ- ذرات العناصر التي تدخل في تركيب الكائن الحي:

الذرة كما نعلم هي أصغر وحدة تدخل في تركيب أي عنصر كيميائي، وأن كل عنصر كيميائي يتكون من ذرات متشابهة، وذرات العناصر هي أبسط مكونات الكائن الحي.

فهناك ستة من العناصر توجد دائماً في أي كائن حي سواء كان بكتيريا أو إنساناً وهي:

١- العناصر الضرورية:

العناصر الضرورية	نسبة وجوده في جسم الإنسان	الأهمية الحيوية
الكربون (C)	%١٨	العنصر الاساسي في تركيب جميع الجزيئات العضوية حيث يمثل العمود الفقري لها.
الأوكسجين (O)	%٦٥	ضروري للتنفس الخلوي ومكون أساسي في تركيب الماء ومعظم الجزيئات العضوية.
الهيدروجين (H)	%١٠	مكون أساسي في تركيب الماء ومعظم الجزيئات العضوية.
النيتروجين (N)	%٣	يدخل في تركيب جميع البروتينات. و الأحماض النووية.
الفوسفور (P)	%١	من مكونات الأحماض النووية، وعنصر تركيبي في العظام، وهام في تحويل الطاقة.
الكبريت (S)	%٠,٣	يدخل في تركيب معظم البروتينات.

وهناك عناصر تختلف في وجودها من كائن إلى آخر وهي:

٢- العناصر المتفاوتة الوجود:

العناصر المتفاوتة الوجود	نسبة وجوده في جسم الإنسان	الأهمية الحيوية
البوتاسيوم (K)	%٠,٤	أيون موجب رئيسي يوجد داخل الخلايا حيث له دور هام في الوظائف العصبية، وانقباض العضلات.
الكالسيوم (Ca)	%١,٥	عنصر تركيبي في العظام والأسنان، وفي جدر الخلايا النباتية، كما أن له دور هام في توصيل التيارات العصبية، وتجلط الدم.

الصوديوم (Na)	٠,٢%	أيون موجب رئيسي له دور هام في حفظ توازن السوائل داخل وخارج الخلية، وعنصر أساسي في توصيل التيارات العصبية.
المغنسيوم (Mg)	٠,١%	عنصر ضروري في الدم وأنسجة الجسم، ومكون هام في العديد من الأنظمة الإنزيمية، وفي الكلوروفيل.
الكلور (Cl)	٠,١%	أيون سالب رئيسي له دور هام في حفظ توازن السوائل داخل وخارج الخلية.
الحديد (Fe)	بنسب قليلة	يدخل في تكوين الهيموغلوبين والميوغلوبين، وفي عدد معين الإنزيمات.

وهناك عناصر ضئيلة جداً، ويوجد إحداها أو بعضها في كائنات معينة دون غيرها وهي:

٣- الآثار الفلزية:

الآثار الفلزية	الأهمية الحيوية
الايودين	يدخل في تركيب هرمونات الغدة النخامية.
الفلورين	يدخل في تركيب العظام والأسنان، ويساعد على مقاومة الترسبات الجيرية على الأسنان.
الزنك	عنصر محفز للعديد من الإنزيمات.
المنغنيز	يعمل على تنشيط إنزيمات معينة.
السليكون	تتطلب وجوده بعض الإنزيمات في كريات الدم الحمراء.
النحاس	مرافق إنزيمي لبعض الإنزيمات.
وعناصر أخرى.	

ب: جزئيات المركبات التي تدخل في تركيب الكائن الحي- وتنقسم الى قسمين:

جزيئات غير عضوية	جزيئات عضوية
الماء	الكربوهيدرت (السكريات)
الأملاح	الدهون (اللبيدات)
الأيونات	البروتينات
	الأحماض النووية

أولاً- الجزئيات غير العضوية:

١- الماء :

هو مركب أساسي يدخل في مكونات الكائن الحي.

والجدول الآتي يبين متوسط النسب المئوية للجزئيات المختلفة التي تدخل في تركيب الكائنات الحية:

الجزيء	النسبة المئوية
الماء	%٨٠
البروتينات	%١٥
الدهون	%٣
الكربوهيدرات الأحماض النووية الأيونات مواد أخرى	%١
الأملاح غير العضوية	%١

أهمية الماء:

للماء صفات تؤدي وظائف عديدة يتوقف عليها جريان الحياة، وفيما يلي أهم هذه الصفات:

أ- السعة الحرارية:

هي مقدرة الماء على امتصاص كميات كبيرة من الحرارة تفوق أي سائل آخر ما عدا الأمونيا، أي أن ١ غرام من الماء يعطي ١٠٠٠ سعرة حرارية عند تسخينه حتى درجة ٣٧ ^{o}م، وهذه الصفة تساعد الكائن الحي على منع التغيرات الشديدة في درجة حرارته.

فالسعة الحرارية العالية للماء تعمل على امتصاص الحرارة المتصاعدة من التفاعلات الكيميائية الحاصلة في الجسم، كما تساعد على احتفاظ الكائن الحي بدرجة حرارة منتظمة عند المستوى المعتاد، وتجعله قادرا على نقل الحرارة من مكان لآخر.

ب- الحرارة الكامنة للتبخر:

هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية، والحرارة الكامنة للماء تفوق في مقدارها ما يلزم أي سائل آخر للتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.

ويتم امتصاص بعض الحرارة الناتجة من التفاعلات الكيميائية بواسطة الماء بقدر ما يناسب سعته الحرارية، ويؤدي تبخير الماء من الكائن الحي على هيئة عرق كما يحدث في الثدييات والطيور إلى خفض درجة حرارة الجسم، وبذلك فان السعة الحرارية والحرارة الكامنة تجعلاه منظماً لحرارة الكائن الحي.

ج- التوتر السطحي:

هي ظاهرة انكماش مساحة السطح الخارجي للسائل إلى أقصى حد مكن من الصغر كنتيجة لانجذاب والتصاق جزيئات السائل إلى بعضها البعض.

ويفوق مقدار التوتر السطحي للماء مقدار التوتر السطحي لأي سائل آخر، وهذه الخاصية توفر للخلية جواً ملائماً لحصول كثير من التفاعلات الكيميائية التي تجرى عند سطحها.

د- التمدد الحراري:

هو العلاقة بين كثافة السائل ودرجة الحرارة، فكلما زدنا في تسخين سائل ما قلّت كثافته تبعاً لذلك وكلما بردنا السائل ازدادت كثافته.

التبريد ⟵ ازدياد كثافة السائل

التسخين ⟵ نقصان كثافة السائل

ويشذ الماء في تمدده بالحرارة عن سائر السوائل، إذ كلما برد الماء ازدادت كثافته، ولكن عند تبريد الماء تحت درجة ٤ْم فإن كثافته تأخذ في النقصان بدلاً من الزيادة كما هو متوقع:

تبريد الماء حتى ٤ْم ⟵ ازدياد كثافته

تبريد الماء تحت ٤ْم ⟵ نقصان كثافته

هـ- قوة الإذابة:

هي قدرة الماء على إذابة المواد المختلفة فيه، وتفوق هذه القدرة قدرة أي سائل آخر، فالماء هو مذيب لمعظم المواد التي توجد في الكائن الحي مما يؤدي إلى انتشارها وانتقالها من مكان لآخر داخل الخلية وخارجها.

وهذه القدرة الفائقة في الإذابة سببها القطبية الثنائية لجزيئات الماء فجزيء الماء يوجد على صورة متأينة حيث إن ذرات الهيدروجين تكون موجبة وذرات الأوكسجين تكون سالبة مما يجعل ذرات العناصر الأخرى تنجذب نحوها، ويدخل الماء في كثير من التفاعلات الكيمائية إما باشتراك أحد عنصريه في التفاعل أو كمذيب، فالماء يعتبر مصدراً أساسياً للأوكسجين في عمليات هامة مثل التمثيل الضوئي والتنفس.

٢- الأملاح والأيونات:

تعزى صلابة العظام إلى ما يترسب فيها من طبقات فوسفات الكالسيوم، والأصداف في الحيوانات الرخوية معززة بما يترسب فيها من كربونات الكالسيوم، فالعناصر الداخلة في تركيب الأيونات والأملاح بعضها من العناصر الضرورية والآخر من العناصر المتفاوتة الوجود في الكائن الحي.

ثانياً: الجزئيات العضوية:

الكربوهيدرات:

هي مركبات عضوية تتكون من الكربون والهيدروجين والأوكسجين وهي إما أن تكون مركبات ذات جزيئة بسيطة أو معقدة كالسكر والنشا والكلايكوجين والسليلوز وتشكل نسبة عالية في غذاء الإنسان اليومي فيستعمل قسم منها لتوليد الطاقة اللازمة للعمليات الحيوية والحركية ويتحول قسم منها بفعل الإنزيمات إلى دهون تخزن في الجسم.

أهمية الكربوهيدرات:

١- هي إحدى المصادر الأساسية للطاقة.

٢- تستخدم بعض أنواعها في بناء الخلية الحية والأنسجة.

٣- بعض النواتج الانتقالية لأكسدة الكربوهيدرات تعتبر مصادر أساسية لتكوين عدد كبير من المركبات العضوية المهمة كالأحماض النووية.

٤- يمنع السليلوز (وهو أحد أشكال السكريات المتعددة) حدوث الإمساك.

٥- يعتبر الهيبارين (وهو من السكريات المتعددة المخاطية) مادة طبيعية في الجسم مضادة لتخثر الدم.

الأصل الكيميائي للكربوهيدرات:

هي الديهايدات أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل، أو مركبات يمكن عند تميؤها أن تعطي هذه المكونات.

ويرجع الأصل في اسم الكربوهيدرات (ماءات أو هيدرات الكربون) إلى الاعتقاد بأن المركبات الطبيعية من هذه المجموعة يمكن تمثيلها بالصيغة الجزيئية $C_x(H_2O)_y$، أي أنها تحتوي على الهيدروجين والأوكسجين كنسب وجودهما في الماء. ٢هيدروجين : ١ أوكسجين.

وأبسط أنواع الكربوهيدرات يحتوي ٣ ذرات كربون يدعى (ترايوز) $C_2H_6O_3$ وعند احتوائها مجموعة الديهايد تدعى الدوز، وإذا احتوت مجموعة كيتون تدعى كيتوز مثل:

ألدوز	كيتوز
$CH = O$	CH_2OH
|	|
$CH\ OH$	$C = O$
|	|
CH_2OH الدوز	CH_2OH كيتوز
كلسير الديهايد	ثنائي هيدروكسيد اسيتون

وتم حديثاً اكتشاف عدد من المركبات التي تسلك سلوكاً كيميائياً كسلوك الكربوهيدرات ولكنها لا تتفق مع الصيغة الجزيئية – $C_x(H_2O)_y$ ومن هذه المركبات: الرحمانوز ($C_6H_{12}O_5$) والرحمانوهكسوز ($C_7H_{14}O_6$)، كما أن جميع المركبات التي لها الصيغة الجزيئية التي تتفق مع الصيغة الجزيئية للكربوهيدرات هي ليست كربوهيدرات، ومنها: الفورمالدهيد (H-CHO) وحامض الاسيتيك (CH_3COOH).

أشكال الكربوهيدات:

أولاً- السكريات:

وهي مواد متبلورة صلبة تذوب في الماء ذات مذاق حلو، وتقسم إلى:

١- السكريات الأحادية:

وهي السكريات التي تعتبر وحدة بنائها من الوحدات البسيطة التركيب، ولا تتميأ إلى أبسط منها، وتتكون من سلسلة ذرات الكربون يتصل بكل منها الأوكسجين والهيدروجين بطريقة معينة، صيغتها الجزيئية هي $C_6H_{12}O_6$، وأهم السكريات الأحادية التي توجد في الطبيعة هي: البنتوزات، والهكسوزات، ومن أمثلتها الرايبوز ($C_5H_{10}O_5$)، سكر العنب (الكلوكوز) ($C_6H_{12}O_6$)، وسكر الفواكه (الفركتوز) ($C_6H_{12}O_6$).

٢- السكريات قليلة التسكر:

وتحتوي على:

أ- السكريات الثنائية:

تنشأ من التحام جزيئتين من السكر الأحادي (بعد فقدان جزيئة ماء) وتكوين آصرة كلايكوسايد صيغتها الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$، ومن أمثلتها: السكروز = الفركتوز + الكلوكوز (بعد فقدان H_2O)، والمالتوز، واللاكتوز (سكر اللبن).

ب- السكريات الثلاثية:

تنشأ من التحام ثلاث جزيئات من السكر الأحادي (بعد فقدان جزيئتي ماء)، ومن أمثلتها: الرافينوز + فركتوز كلوكوز + كالاكتوز.

ج- السكريات الرباعية:

تنشأ من التحام أربع جزيئات من السكر الأحادي (بعد فقدان ثلاث جزيئات ماء)، صيغتها الجزيئية العامة $C_{24}H_{42}O_{21}$ ومن أمثلتها سكر ستاخيوز.

ثانياً- السكريات (الكربوهيدرات) عديدة التسكر:

أو السكريات المعقدة: تنشأ جزيئاتها الكبيرة والعملاقة من التحام مئات من جزيئات السكريات الأحادية أو الثنائية أو الثلاثية (بعد فقدان جزيئة ماء لكل نقطة التحام) يسمى الجزيء المتكون من عديد من الجزيئات المتشابهة من السكريات الأحادية بالجزيء الكبير أو الجزيء متعدد القطع.

والصيغة الجزيئية العامة للكربوهيدرات عديدة التسكر (المتعددة) والأكثر انتشاراً في الطبيعة $(C_6H_{10}O_5)_n$ ومن أمثلتها: النشا والكلايكوجين والسليلوز (الخشب) الذي يتكون كل من جزيئاته الكبيرة من حوالي ٢٠٠٠ جزيء من الكلوكوز متصلة مع بعضها البعض بطريقة غير طريقة اتصالها مع بعضها البعض في الكلايكوجين.

وغالبية هذا النوع من الكربوهيدرات مواد صلبة غير متبلورة وليست حلوة المذاق، وهي شحيحة أو عديمة الذوبان في الماء.

وتوجد مجموعة من الكربوهيدرات المتعددة محدودة الانتشار في الطبيعة تسمى بالبنتوسانات وصيغتها الجزيئية العامة $(C_5H_8O_4)_n$.

تسمية السكريات الأحادية:

السكريات الأحادية تعرف عادة بأسمائها الشائعة، ولكن يمكن أن تشتق

أسماؤها باستخدام ثلاثة مقاطع وذلك باتباع بضع قواعد هي:

١- تنتهي جميع الأسماء بالمقطع وز (OSE-).

٢- يستخدم مقطع مأخوذ من اللغة الإغريقية ليدل على عدد ذرات الكربون (n) في الصيغة الجزيئية العامة ($C_nH_{2n}O_n$) ليكون المقطع الوسطي من اسم السكر.

(٢ = bi، ٣= tri، ٤ = tetra، ٥= penta، ٦=hexa، ٧ =hepta)

٣- يشار للسكريات الألدهيدية باسم عام تدل بدايته على الألدهيد (الدو Aldo) وللسكريات الكيتونية باسم عام تدل بدايته على الكيتون (كيتو Keto)، ويتبع ذلك سكراً خماسياً الدهيدياً يسمى الدوبنتوز، أما السكر الثلاثي الكيتوني فهو كيتوتريوز.

والجدول التالي يبين بعض السكريات الأحادية وصيغها العامة وأسمائها المشتقة والشائعة:

عدد ذرات الكربون	الصيغة الجزيئية للسكر	الاسم العام المشتق	الاسم الشائع
٢	$CH_2OH - CHO$	الدوبيوز	كلايكوليك الدهيد
٣	$CH_2OH- CHOH-CHO$	الدوتريوز	غليسريك الدهيد
٣	$CH_2OH-CO- H_2OH$	كيتوتريوز	ثنائي هيدروكسي اسيتون
٤	$CH_2OH-(CHOH)_2 -CHO$	الدوتترز	ايريثوز
٥	$CH_2OH-(CHOH)_3- HO$	الدوبنتوز	رايبوز
٦	$CH_2OH-(CHOH)_4- HO$	الدوهكسوز	كلوكوز
٦	$CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH$	كيتوهكسوز	فركتوز

التماكب :

تحتوي السكريات الأحادية على عدد من ذرات الكربون الكيرالية ولوجود هذا العدد من ذرات الكربون الكيرالية يوجد للسكر الواحد عدة أشكال تختلف في التركيب البنائي الفراغي فقط ويكون أحدهما مشابهاً للثاني كما تختلف خواصهما فقط باتجاه تدويرهما للضوء المستقطب وهذا ما يطلق عليه اسم المماكبات، وتحدد العلاقة (2^n) عدد المماكبات في السكريات الأحادية حيث n = عدد ذرات الكربون الكيرالية في جزيء السكر.

ذرة الكربون الكيرالية: هي ذرة الكربون التي تتصل بأربع ذرات (أو مجموعات) مختلفة ورمزها (C wxyz).

الفعالية الضوئية:

أن احتواء السكريات الأحادية على ذرات كربون كيرالية، يجعلها فعالة ضوئياً فحيث أن السكريات الأحادية توجد على هيئة مماكبات مختلفة عن بعضها البعض بالخواص الضوئية، أي بسلوكها تجاه الضوء المستقطب، إذ أن المادة تكون فعالة ضوئياً إذا كان محلولها يدير مستوى الضوء المستقطب ويلاحظ ما يأتي:

أ- عندما يدير محلول المادة الفعالة ضوئياً مستوى الضوء المستقطب باتجاه اليمين (باتجاه دوران عقارب الساعة) يوضع قبل اسم المركب إشارة (+).

ب- عندما يدير محلول المادة الفعالة ضوئياً مستوى الضوء المستقطب باتجاه اليسار (عكس دوران عقارب الساعة) يوضع قبل اسم المركب إشارة (−).

ج- إذا كان محلول المادة لا يحرف مستوى الضوء المستقطب، فهذا يعني أن المادة غير فعالة ضوئياً، وهذا ما يطلق عليه بالشكل الراسمي.

وتقسم السكريات الأحادية حسب التوزيع الفراغي إلى قسمين هما: سلسلة D (قسم اليمين)، وسلسلة L (قسم اليسار) بحسب موقع مجموعة الهيدروكسيل حول ذرة الكربون الكيرالية التي تقع ما قبل ذرة الكربون الأولية (الأخيرة) القريبة من مجموعة الكحول الأولية، فإذا كان موقع هذه المجموعة على يمين ذرة الكربون يدعى السكر D، أي أن المماكب السكري سيكون من سلسلة D، وبالتالي يكون المماكب السكري الآخر هو من سلسلة L.

البناء الكيميائي لسكر الجلوكوز:

البناء المفتوح لسكر الكلوكوز:

تم التوصل إلى مجموعة الصفات التالية لسكر الكلوكوز من خلال الدراسة التحليلية ودراسة تفاعلات الكلوكوز وهذه الصفات هي:

١- للكلوكوز الصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O_6$.

٢- يتفاعل الكلوكوز مع انهديد حامض الاستيك $(CH_3CO)_2O$ مكوناً أسيتات خماسية أي أن خمساً من الذرات توجد مرتبطة بشكل خمس مجموعات هيدروكسيلية، وكل مجموعة هيدروكسيلية مرتبطة بذرة كربون مختلفة.

٣- يتفاعل الكلوكوز مع هيدروكسيل الأمين ويكون الأوكزيم أي أنه يحتوي على مجموعة الدهيدية.

٤- يتأكسد الكلوكوز بالعوامل المؤكسدة الضعيفة (مثل ماء البروم) ويتحول إلى حامض كربوكسيلي يحتوي على خمس مجموعات هيدروكسيلية، وصيغته الجزيئية $(C_6H_{12}O_7)$ وهذا يدل على وجود مجموعة الدهيدية في طرف الجزيء.

٥- عند اختزال الكلوكوز بحامض هيدرويوريك بوجود الفوسفور الأحمر عند درجة حرارة ١٠٠°م يكون ناتج الاختزال خليط من ٢-يودوهكسان،

والهكسان العادي، مما يدل على أن ذرات الكربون الست تقع في سلسلة مستقيمة.

٦- تحتوي صيغة الكلوكوز على أربعة ذرات كربون كيرالية، فيكون عدد المركبات له (٢ ⁴) = ١٦ مركباً ضوئياً نشيطاً، جميعها معروفة، تنتمي ثمانية منها إلى عائلة – D ، بينما تنتمي الثمانية الأخرى إلى عائلة – L. أفراد عائلة D هم: الكلوكوز، المانوز، الكلاكتوز، التالوز، اللوز، اللوتروز، الجيلوز، الايدوز، ويوجد الأربعة الأولى من هذه الثمانية بكثرة في الطبيعة. لكي يحدد بناء الكلوكوز أكثر يجب معرفة التركيب الفراغي الخاص به من بين هذه المماكبات الكثيرة.

البناء الحلقي لسكر الكلوكوز:

إن D –كلوكوز هو عبارة عن خماسي هيدروكسي الديهيد، ويجب تعديل صيغته المفتوحة لكي نتمكن من تفسير العديد من الحقائق التي تجمعت، ومن هذه الحقائق ما يلي:

١- ا يتفاعل D –جلوكوز في بعض التفاعلات النمطية للالدهيدات:

حيث يعطي نتيجة سلبية في تجربة شيف المميزة للالديهيدات، ولا يكون ناتجاً بالإضافة عند تفاعله مع البكيريتيت ($NaHSO_3$).

٢- يوجد D – كلوكوز على هيئة ندين يحدث لهما تدوير تبديلي:

فعندما تذوب بلورات من الكلوكوز العادي التي لها درجة انصهار ١٤٦°م في الماء فإن التدوير النوعي للضوء المستقطب يتناقص تدريجياً من +١٢٢° إلى +٥٢,٧° وعلى العكس، فعندما تذوب بلورات من D كلوكوز التي لها درجة انصهار ١٥٠°م في الماء فإن التدوير النوعي يزداد تدريجياً من +١٩° إلى +٥٢,٧°، وقد سميت صورة الكلوكوز التي لها أكبر تدوير نوعي باسم D-α – كلوكوز، وسميت الصورة التي لها أدنى تدوير نوعي اسم

B – D – كلوكوز، أما التغير في تدوير كل منهما للوصول إلى حالة الاتزان فقد سمي بالتدوير التبديلي.

وقد اقترح العالم الأمريكي هدسون في عام ١٩٠٩ ما يلي:

أ- يسمى المماكب الذي يكون له أكبر تدوير تبديلي في عائلة السكريات – D باسم ($D - \alpha$) أما المماكب الآخر فيسمى ($B-D$).

ب- يسمى المماكب الذي له أكبر تدوير تبديلي يساري في عائلة السكريات – L ($\alpha - L$) أما المماكب الآخر فيسمى ($B - L$).

ج- إذا كان موضع مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بذرة الكربون رقم واحد (C_1) في الصيغة الحلقية للسكريات الأحادية بعيداً عن الناظر أو إلى أعلى كانت في موقع (B).

٣- يكون الكلوكوز ندين من ميثيل D – كلايكوزيد:

عند معالجة D – كلوكوز مع الميثانول وحامض الهيدروكلوريك فإن الناتج يحتوي على ميثيل D – كلوكوزيد أي مجموعة ميثيل واحدة ($-CH_3$) ولكن له صفات الاسيتال الكاملة فلا يتم إرجاعه إلى الكحول والالديهيد عند إضافة الماء، ولابد من تحلله بالأحماض المخففة، وكذلك عند تكوين مماكبين من هذين المشتقين فيكون لأحدهما درجة انصهار ١٦٥°م وتدوير نوعي +١٥٨°، أما الثاني فله درجة انصهار ١٠٧°م وتدوير نوعي –٣٣°.

وقد سمي المماكب الذي له أكبر تدوير نوعي ميثيل α – D كلوكوزايد، وسمي المماكب الآخر ميثيل B – D كلوكوزايد وهذه الكلوكوزيدات لا تختزل محلول فهلنج أو تولنز.

لذلك وجب تغيير البناء المفتوح لسكر D – كلوكوز لكي يمكن تفسير هذه الحقائق، ففي عام ١٨٩١ ونتيجة لأبحاث العلماء، ظهر البناء الحلقي لسكر D – كلوكوز، وفي عام ١٩٢٦ تم تصحيح حجم الحلقة، وفي السنوات الحديثة

تم إيضاح البناء الحلقي.

وترجع التفاعلات النمطية لسكر D – كلوكوز المتمثل في البناء المفتوح مثل تكوين الأوزازون، واختزال متفاعل تولنز، ومتفاعل فهلنج إلى الكميات الصغيرة من السلسلة المفتوحة التي توجد في حالة اتزان من البناء الحلقي، والتي يعاد تجديدها بالسرعة التي تستهلك بها أثناء التفاعل.

ولا يزيد تركيز البناء المفتوح عند الاتزان عن ٠,٥% وهذه الكمية ليست كافية لإعطاء تفاعل شيف أو تفاعل البكيريتيت نتيجة الظروف العكوسة.

تفاعلات السكريات الأحادية البسيطة (تفاعلات الكلوكوز):

يوجد نوعان من المجموعات الوظيفية في أي جزيء سكر أحادي فهناك مجموعة الكربونيل (الالديهيد CHO في الدوزات، والكيتونية C=O– في الكيتوزات) وهناك عدد من مجموعات الهيدروكسيل، لذلك فإن تفاعلات السكريات الأحادية ناجمة عن هاتين المجموعتين الوظيفيتين.

اختزال السكريات الأحادية:

تمتاز مجموعة الكربونيل في الألدوزات أو الكيتوزات بنشاطها الكيميائي النموذجي كأي مجموعة الديهيد أو كيتون بسيط، فهي تكتسب ذرتي هيدروجين ويتحول السكر الأحادي إلى الكحول المقابل. فالبنتوزات تتحول إلى بنتونال أو خماسي هيدروكسيد الكحول بينما تتحول الهكسوزات إلى سداسي هيدروكسيد الكحول.

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2 \xrightarrow{NaBH_4} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

D – كلوكوز **D – كلوكوتول**

(سوربيتول)

والسوربيتول موجود في الطبيعة في الكثير من أنواع الفواكه وأنواع التوت البري، ويستخدم بديلاً للسكروز لتحلية كثير من أصناف الأطعمة المجهزة والمعلبة.

تأكسد السكريات الأحادية (الكلوكوز):

أ- مع العوامل المؤكسدة الضعيفة:

تتأكسد الالدوزات إلى حوامض كربوكسيلية تسمى بشكل عام الدونيك فعندما يستخدم متفاعل تولنز، أو متفاعل فهلنج، أو متفاعل بندكت، أو متفاعل بارفويد تظهر نتيجة التأكسد باختزال الأيونات المعدنية إلى فضة تترسب على هيئة مرآة على جدران الأنبوبة (متفاعل تولنز) أو إلى نحاس (I I) في هيئة الأوكسيد (Cu_2O) وهو راسب أحمر (في المتفاعلات الأخرى)، وتستخدم هذه التفاعلات للاستدلال على وجود السكريات المختزلة، والاختبار الذي يجريه مرضى السكر بأنفسهم لفحص البول هو تطبيق لاختبار بندكت، وباستطاعة الشخص الكشف عن كمية السكر في البول بنسبة لا تزيد عن ٠,٠١%.

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + (O) \longrightarrow \begin{array}{c} COO^- \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

وهذه التفاعلات لا يصلح أيٌّ منها في تحضير الأحماض، لأن هيكل السكر غالباً ما يتعرض لتفاعلات معقدة في الوسط القلوي.

ب- مع ماء البروم:

يؤكسد محلول البروم في الماء الالدوزات مكوناً الأحماض أحادية الكربوكسيل الالدونية (عند ضبط درجة الحموضة (pH) بمنظم مناسب)، بينما

لا يؤثر ماء البروم على الكيتوزات، لذلك يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الالدوزات والكيتوزات.

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + (O) \xrightarrow{Br_2,H_2O} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

ج- مع فوق أوكسيد الهيدروجين:

يعمل فوق أوكسيد الهيدروجين (H_2O_2) على أكسدة الكلوكوز إلى حامض الكلوكورنيك، وتتأكسد في هذا التفاعل مجموعة الكحول الأولية (C_6) إلى الحامض وتبقى مجموعة الالديهيد بدون تأكسد.

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O_2 \longrightarrow \begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

د- مع حمض النتريك متوسط التركيز:

عند استخدام عامل مؤكسد قوي كحامض النتريك متوسط التركيز مع التسخين البسيط، تتأكسد مجموعة الالديهيد ومجموعة الكحول الأولية (على ذرة C_6) وتكون حامض ثنائي الكربوكسيل ويسمى حامض الالداريك.

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2HNO_3 \xrightarrow{heat} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ COOH \end{array} + 2NO_2 + 2H_2O$$



هـ- مع حمض البيريوديك:

عند استخدام حامض البيريوديك (HIO_4) فإن الكربوهيدرات تتأكسد بالانفلاق وقد أدخل هذا التفاعل العالم الفرنسي مالابراد عام ١٩٢٨، وهذا التفاعل من أنفع التفاعلات التي استخدمت في الأبحاث العلمية الحديثة على التركيب البنائي للكربوهيدرات، فعند تقدير كمية حامض البيريوديك المستخدم أو كمية حامض الفورميك الناتج أو الميثانال الناتج فإن ذلك يدل على عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة القابلة للأكسدة في الجزيء (CH_2OH, CHO, $CHOH$).

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 5HIO_4 \longrightarrow 5H\text{-}COOH + H\text{-}CHO + 5HIO_3$$

تأثير الأحماض على السكريات الأحادية (الكلوكوز):

تتفاعل السكريات الأحادية مع الأحماض (مثل تفاعل الكحولات) مكونة الاسترات والماء.

أ- مع انهيدريد حامض الاسيتيك: $(CH_3CO)_2O$

عند استخدام انهيدريد حامض الاسيتيك مع الكلوكوز، الناتج هو خماسي الاسيتات أي أن جميع مجموعات الهيدروكسيل قد تفاعلت.

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 5(CH_3CO)_2O \longrightarrow \begin{matrix} CHO \\ | \\ (CHO\text{-}COCH_3)_4 \\ | \\ CH_2O\text{-}COCH_3 \end{matrix} + 5CH_3\text{-}COOH$$

Penta-O-acety glucose

ب- مع حامض النتريك:

تتفاعل السكريات الأحادية مع حامض النتريك في درجة صفر سيلسيوس، مكونة خماسي نترات الكلوكوز.

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 5\,HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} CHO \\ | \\ (CHO\text{-}NO_2)_4 \\ | \\ CH_2O\text{-}NO_2 \end{matrix} + 5H_2O$$

Penta-O-nitro-glucose

ج- مع حامض الفسفوريك:

تتفاعل السكريات الأحادية مع حامض الفسفوريك استرات حامض الفسفوريك، وهي مركبات ذات أهمية حيوية لأنها تنتج عن تكسر الأحماض النووية، وهي لازمة لأيض الكربوهيدرات.

د- مع سيانيد الهيدروجين:

تتفاعل السكريات الأحادية مع سيانيد الهيدروجين (HCN) مكونة مركبات تسمى السيانوهيدرين والتي تكون عند تحللها الحامض الكربوكسيلي، وعند اختزال الحامض يتكون الالديهيد، وبالتالي يزداد طول السلسلة بمقدار ذرة كربون (تفاعل كيلاني - فيشر) ولهذا التفاعل فائدة طبية كبرى في علاج التسمم بالسيانيد وذلك باستخدام محلول كلوكوز تركيزه ٥٠% بالحقن في الوريد.

$$\begin{matrix} H \\ | \\ CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HO\text{-}C\text{-}CN \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ (CHOH)_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHO \\ | \\ (CHOH)_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

D-glucose — **Cyanohydrine** — **Heptanoic acid** — **glucoheptose**

هـ- مع حامض الهيدروكلوريك المركز:

عند تسخين الكلوكوز مع حامض الهيدروكلوريك المركز يتكون مركب ٥- هيدروكسي ميثيل فورفورال، وعندما يستمر التسخين لفترة طويلة فإن الفورفورال يتحول إلى حامض اللافيوليك وحامض الفورميك.

CHO　　　　　　$H + 3H_2O - C$ -------$C - H$

|　　HCI　　　　　　‖　　‖

(CHOH) ⟶ $HOCH_2$　CH_5 2C　CHO

|　　heat　　　　　＼ ／

CH_2OH　　　　　　　　O

تسخين　　　　　　　　↓

CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH + H-COOH

Laevulie Acid　　　　　Formie

تأثير القواعد على السكريات الأحادية (الكلوكوز):

أ- مع القلويات:

عندما تسخن السكريات الأحادية مع القلويات المركزة (مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم) فإن المحلول يصبح ذي لون أصفر ثم بني ثم يتلدن.

ب- مع القلويات الأرضية:

عندما يسخن الكلوكوز مع محلول هيدروكسيد الكالسيوم يعطي مركبات تسمى بصفة عامة باسم الكلوكوسات، وهذه المركبات غير معروفة التركيب البنائي فمثلاً مع الكالسيوم يكون كلوكوسات الكالسيوم.

$$C_6H_{12}O_6 + Ca(OH)_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_6\ \ CaO + H_2O$$

ج- مع الهيدروكسيل أمين:

يتفاعل الكلوكوز مع هيدروكسيل أمين (NH_2OH) ويكون مركباً يعرف باسم الاوكزيم.

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 + NH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH = NOH \\ | \\ (CHOH)_4 \;+\; H_2O \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Oxime

د- مع الأمونيا:

يتفاعل الكلوكوز مع الأمونيا في وجود هيدروكسيد الخارصين وفي درجة حرارة الغرفة مكوناً مركباً اسمه ميثيل اميتازول.

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 + 2NH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{Zn(OH)_2} \begin{array}{l} CH3\text{---}C - NH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad CH+ \\ \quad\; CH - N \end{array}$$ أجزاء صغيرة

Methyliminazel

تفاعل السكريات الأحادية مع الفينيل هيدرازين (الكلوكوز):

تتفاعل السكريات الأحادية (الالدوزات والكيتوزات) مع مركب الفينيل هيدرازين مكونة الفينيل هيدرازون وإذا كانت كمية الفينيل هيدرازين زائدة فإن التفاعل يستمر مكوناً الأوزازون الذي يحتوي جزيئه على جزيئين من الفينيل هيدرازين، ويتحلل جزيء ثالث من الجوهر إلى الانيلين والأمونيا أثناء أكسدة مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكربون.

ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن وجود أو غياب الكلوكوز في البول، كما يستخدم أيضاً للتفريق بين الكلوكوز والسكريات الأخرى المختزلة الموجودة عادة في البول مثل اللاكتوز في بول السيدات المرضعات.

تفاعل السكريات الأحادية مع الكحولات - تكوين الكلايكوزيدات:

يتفاعل الكلوكوز مع الميثانول في وجود غاز كلوريد الهيدروجين والناتج

مركب يعرف باسم عام هو كلوكوزيد.

ويصاغ الاسم لكل سكر بالاشتقاق من اسمه ومن مجموعة الالكيل وهذه المركبات ثابتة في الماء فلا تفتح الحلقة، لذلك تختفي ظاهرة التدوير التبديلي فيها، بالإضافة إلى ذلك فهي سكريات غير مختزلة.

والكلوكوزيدات منتشرة في الطبيعة، إذ تحدث ارتباطات كلوكوزيدية بين مركب كربوهيدراتي ومركب هيدروكسيلي قد يكون أحد الستيرويدات أو الفينولات، ولهذه المواد فوائد طبية كثيرة أو تأثيرات حيوية.

التخمر:

هو عبارة عن تكون الايثانول من السكريات الأحادية بواسطة خميرة الخبز التي تحتوي على أنزيمات مسؤولة عن هذا التخمر (الأكسدة غير الهوائية).

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

يتخمر سكر الكلوكوز والفركتوز والمانوز بواسطة الخميرة، بينما لا يحدث تخمر للسكريات الخماسية واللاكتوز والسكريات المعقدة.

السكريات الثنائية:

صيغتها العامة: ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

ومن أمثلتها: السكروز، اللاكتوز (سكر اللبن)، المالتوز (سكر الشعير).

السكروز (سكر القصب):

أو سكر المائدة، مادة كيميائية نقية، تنتج من قصب السكر أو من البنجر السكري، وهو مركب صلب متبلور ينصهر عند (١٨٠ْس)، شحيح الذوبان في الايثانول، ويذوب بسهولة في الماء، ويتحول إلى مادة بنية اللون تعرف بالكراميل عندما يسخن فوق درجة انصهاره.

سكر اللبن (اللاكتوز):

يوجد سكر اللاكتوز في حليب جميع الحيوانات الفقرية، ويحضر تجارياً بالتبخير تحت الفراغ لمصل اللبن (الذي يؤخذ من الحليب عند صناعة الجبن) حتى يبدأ التبلور.

واللاكتوز مركب صلب أبيض اللون ينصهر عند ٢٠٣ْس (مع التكسر)، يذوب في الماء.

سكر المالتوز (أو الشعير):

هو مركب صلب متبلور، أبيض اللون، ينصهر ما بين ١٦٠ْ ١٦٥ْس، يذوب في الماء، يهضم المالتوز بسهولة ويتعرض لفعل التخمر.

السكريات المتعددة:

هي مركبات يتكون الجزيء الواحد منها من الآلاف من جزيئات السكريات الأحادية، صيغتها الجزيئية $(C_5H_{10}O_5)_n$، وأهمها: النشا، والسليلوز، اللذين يتكونا في النبات من ثاني أكسيد الكربون والماء بالتركيب الضوئي، ويتكونا من وحدات D كلوكوز، ويخزنا كغذاء احتياطي (النشا) أو تصنع منه الأجزاء الصلبة مثل جدر الخلايا في النبات (السليلوز).

يوجد النشا بكثرة في أجزاء النبات في البذور والدرنات وتستخدم هذه الأجزاء النشوية في الغذاء، حيث يتحول ما بها من نشا إلى كلوكوز في سلسلة عمليات الهضم، ويخزن الفائض منه في الجسم بشكل مشابه للنشا يدعى كلايكوجين أو يحول إلى دهون.

النشا:

يوجد النشا في جميع النباتات الخضراء، ويكثر في الذرة، القمح، الشعير، الأرز، والبطاطا، ومن أنواع النشا:

أ- الأمايلوز:

تصل نسبة الأمايلوز في النشا إلى ٢٠% كتلة، ويمكن الحصول على الأمايلوز من معلق نشا الذرة عند ٦٠ ْ ٧٠ْس حيث يذوب في الماء الساخن ويفصل بالترويق، ولكن بعد فصله يتراجع ويصبح غير قابل للذوبان في الماء البارد.

ب- الأمايلوبكتين:

هو المكون الرئيسي للنشا ويستخدم في إعداد المعجنات والصمغ كما يستخدم في صناعة المواد اللاصقة.

الكلايكوجين:

يتكون ويخزن في الكبد والأنسجة العضلية وتقوم أنزيمات بتأثير هرمونات خاصة بالحصول على الكلوكوز من مخزون الكلايكوجين أو خزنه فيه حسب متطلبات الجسم من الطاقة، ويتلاشى محتوى العضلات من الكلايكوجين عند بذل مجهود عضلي لتحوله إلى حامض اللاكتيك، ولذلك يسمى النشا الحيواني، وعندما ينشط الكبد أثناء الوجبات الغذائية الغنية بالكربوهيدرات يخزن الكلايكوجين، بينما أثناء الصيام أو الفترات التي تفصل بين الوجبات فإن الأمر ينعكس ويتحرر الكلوكوز من الكلايكوجين المخزون. والكلايكوجين هو مركب صلب غير متبلمر، يذوب في الماء ويعطي محلوله المائي لون أحمر ارجواني مع اليود.

Glycogen جلايكوجين

السليلوز:

يختلف السليلوز عن النشا والكلايكوجين في أنه مبلمر من وحدات B D كلوكوز حيث يحتوي الجزئ الواحد على ١٥٠٠ وحدة كلوكوز.

وتكون السلاسل الطويلة في السليلوز مقتربة من بعضها البعض جانبياً على هيئة حزم ترتبط فيما بينها بأواصر هيدروجينية بين مجموعات الهيدروكسيل العديدة، وهذا ما يجعل السليلوز غير قابل للهضم فلا تؤثر فيه أنزيمات الجهاز الهضمي ولكنه يساعد على الحركة الدودية للأمعاء وبالتالي يكون مضاداً للإمساك كما يستخدم كمادة حشوية تثير الشعور بالشبع.

الليبيدات (الدهون):

تعرف اللبيدات على أنها المركبات الدهنية ومشتقاتها، وتعتبر الدهون مكون أساسي من مكونات الأغشية الخلوية، حيث توجد على هيئة شحوم بروتوبلازمية أي مواد تدخل في تركيب بروتوبلازم الخلية الحية، ويدخل بعضها في تركيب بعض الهرمونات، وهي مصدر جيد للطاقة بعد الكربوهيدرات، وتخزن بكميات كبيرة (الدهون الحقيقة) تحت الجلد تكون على هيئة شحوم احتياطية متكدسة في الأنسجة الدهنية.

واللبيدات مركبات عضوية دهنية الملمس، شحيحة الذوبان في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية غير القطبية المعروفة باسم مذيبات الدهـــون كالكلورفورم، رابع كلوريد الكربون، البنزين، الهكسان، الإيثر البترولي، الخ وكثافتها أقل من الواحد الصحيح ولذلك تطفو على سطح الماء والدهون مواد لا تذوب في الماء ويمكن استخلاصها من الخلايا والأنسجة والأعضاء الحية بواسطة المذيبات العضوية قليلة القطبية مثل: الإيثر، الكلوروفورم، والبنزين.

وتوجد اللبيدات في جسم الإنسان حيث تبلغ نسبتها حوالي ٢٠% كتلة كما توجد في النبات وترتفع نسبتها في بعض البذور كاللوز ٥٥% والجوز ٦٤ % وثمار الزيتون ٢٠%.

واللبيدات هي خليط غير متجانس ينتمي إلى عدة مجاميع كيميائية مختلفة وتوجد في الطبيعة غالباً على شكل أسترات للأحماض الدهنية، وتوجد بها أحياناً بعض المجموعات الفعالة مثل حامض الفوسفوريك، السلفونات، والأحماض الأمينية.

وظائف اللبيدات:

١- تعتبر اللبيدات مصدراً جيداً وهاماً للطاقة فهي ذات قيمة حيوية كبيرة، وتعمل كمخزن للطاقة، حيث تزداد حاجة الإنسان إلى تناولها في غذائه في البلدان الباردة، لأن كل ١غرام واحد منها يزود الجسم بمقدار ٩,٠ كيلو سعرة حرارية أي (٣٦,٧ كيلو جول) بينما يمد الغرام الواحد من كربوهيدرات الجسم بمقدار ٤,٠ كيلو سعرة أي (١٦,٧ كيلو جول)، ولكن يفضل جسم الإنسان الحصول على الطاقة من الكربوهيدرات بنسبة (٦٥%) أكثر من الدهون.

٢- تقوم اللبيدات بتثبيت الأعضاء الداخلية في الجسم كالدهون حول الكلية، وتكوّن غلافاً جيداً لهذه الأعضاء لحمايتها من الصدمات.

٣- تعتبر اللبيدات عازل للتبادل الحراري وتبقي درجة حرارة جسم الكائن الحي ثابتة، وتعطي للجلد ليونته، حيث تمنع الدهون تحت الجلد انسياب الحرارة من وإلى الجسم فهي بذلك تكون كعازل أو حامي للجسم من درجات الحرارة الخارجية.

٤- تقوم اللبيدات بوظيفة حماية الأعصاب فاللبيدات غير القطبية متواجدة بتركيز كبير في النسيج العصبي حيث تكون عازلاً كهربائياً يسمح بالانتشار السريع للموجات غير المستقطبة على طول الأعصاب النخاعية.

٥- للبيدات وظائف خلوية إذ أن الليبوبروتينات عناصر تركيبية لأغشية الخلايا كالنواة والمبكروسوم والميتوكوندريا، وتساعد الخلايا والأنسجة

والأجهزة لكي تؤدي وظائفها كما أنها ضرورية لتنظيم النمو.

٦- تقوم بمهام ضرورية لاصطناع العديد من المركبات الحيوية حيث يستخدم الكوليستيرول في إفراز هرمونات غدة الكظر مثل: (الكورتيزول، الكورتيكوستيرون، الالدوستيرون، التستوستيرون، الاسترون، البروجستيرون)، بالإضافة إلى فيتامين – D_3 وأحماض الصفراء.

٧- تقوم اللبيدات بإذابة بعض الفيتامينات التي تذوب فيها مثل فيتامينات: K, E, D, A ومن ثم حملها إلى خلايا الجسم.

٨- تعتبر الدهون والزيوت والشحوم مواد أساسية في صناعة الصابون والمنظفات وصناعة الطلاء (مثل الزيوت المجففة) والورنيشات.

وبالإضافة إلى هذه الوظائف يحتاج جسم الإنسان إلى كميات قليلة من الدهون للحصول على حامض اللينوليبك حيث يسبب نقص هذا الحامض جفاف الجلد وتشققه، كما يؤدي إلى توقف النمو الجنسي، واعتلال الصحة العامة، وتفسخ الكبد، والعجز الكلوي ولذلك تعتبر اللبيدات أطعمة غذائية لا يمكن الاستغناء عنها لعدم وجود البدائل لها.

تصنيف اللبيدات:

تقسم اللبيدات تبعاً لتكوينها الكيميائي أو تبعاً لدورها في أجسام الكائنات الحية إلى ثلاثة أنواع:

١-لبيدات بسيطة.

٢-لبيدات مركبة.

٣-لبيدات مشتقة.

١- اللبيدات البسيطة:

سميت كذلك لأنها تتكون من كحول وأحماض دهنية فقط، وتقسم تبعاً لنوع الكحول إلى:

أ- دهون متعادلة:

هي عبارة عن أسترات الأحماض الدهنية العالية مع الكليسرول، أو ما تعرف بالكليسريدات الثلاثية ومن أمثلتها: ثلاثي أوليات الكليسرول (أو ثلاثي أوليين).

$$\begin{array}{l} CH_2O - CO - C_{17}H_{33} \\ | \\ CHO - CO - C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2O - CO - C_{17}H_{33} \end{array}$$

ثلاثي أوليات الجليسرول

ب- الشموع:

هي عبارة عن أسترات أحماض دهنية عالية أي يكون فيها عدد ذرات الكربون من ١٦-٣٦، متحدة مع كحولات أليفاتية أحادية الهيدروكسيل كتلها الجزيئية كبيرة، وتختلف الشموع عن الدهون المتعادلة باحتوائها على الكحولات والأحماض العالية بصورة حرة (غير متحدة).

والجدول التالي يبين بعض أنواع الشموع المشهورة.

الاسم الشائع للشمع	اسم الحامض الدهني وصيغته الجزيئية	اسم الكحول وصيغته الجزيئية	الاسم العلمي للشمع وصيغته الجزيئية
شمع النحل	بالميتيك $C_{15}H_{31}-COOH$	ميراسايل $C_{30}H_{61}OH$	بالميتات الميراسايل $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$
شمع سبيرماسيتي	بالميتيك $C_{15}H_{31}-COOH$	سيتايل $C_{16}H_{33}OH$	بالميتات السيتايل $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$
شمع كرنوبا	سروتويك $C_{25}H_{51}-COOH$	ميراسايل $C_{30}H_{61}OH$	سروتات الميراسايل $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$
شمع اللانولين	بالميتيك $C_{15}H_{31}-COOH$	الكولستيرول $C_{27}H_{45}OH$	بالميتات الكوليسترول $C_{15}H_{31}COOC_{27}H_{45}$

وتختلف الشموع بعضها عن بعض باختلاف الأحماض الدهنية والكحولات المكونة لها وذلك كالآتي:

١-**شمع اللانولين:** يحتوي صوف الغنم على مقدار منه كغلاف خارجي للألياف، ويفصل هذا الشمع أثناء غسل الصوف، ويتميز اللانولين بقدرته على امتصاص كميات كبيرة من الماء دون أن يذوب فيها مما جعله يستخدم في تحضير المراهم الطبية.

٢-**شمع العسل (النحل):** يستخدم في صناعة شمع الإضاءة ومواد التلميع وشمع النماذج (التماثيل) والمعاطف الواقية من المطر ونوع من حبر الطباعة على الأحجار.

٢- اللبيدات المركبة:

سميت كذلك لأنها تحتوي بالإضافة إلى الكحول والأحماض الدهنية مواد أخرى مثل مجموعة الفوسفات، أو مواد كربوهيدراتية، أو بروتينات، أو سلفونات، أو مجموعة أمينو ومنها:

أ- الفوسفولبيدات:

هي عبارة عن أسترات الكليسرول أو الكحولات العالية الأخرى متحدة مع الأحماض الدهنية وحامض الفوسفوريك ويدخل في بنائها غالباً قاعدة نيتروجينية، ومنها: الليشينات والسيفالينات والسفنجومايلينات، وتوجد في الدماغ والغدة الكظرية وفي كريات الدم الحمراء وصفار البيض.

$$
\begin{array}{l}
CH_2O - CO - C_{17}H_{35} \\
| \\
CHO - CO - C_{17}H_{35} \\
\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ | \\
CH_2O - P - O - CH_2 - CH_2 - N - CH_3 \\
\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ | \\
\qquad\quad O^- \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3
\end{array}
$$

الليسيثين

$$
\begin{array}{l}
CH_2O - CO - Rr_1 \\
| \\
CHO-CO-R_2 \\
\quad O \\
\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad + \\
CH_2O - P - O - CH_2 - CH_2 - NH_3 \\
\quad | \\
\quad O^-
\end{array}
$$

السيفالين

$$CH_3-(CH_2)_{12}-\underset{H}{C}=\overset{H}{C}-\underset{OH}{CH}\quad \underset{\underset{O=C-(CH_2)_{22}\quad CH_3}{NH}}{CH}-CH_2O\quad \overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{O}{|}}{P}}}-O-CH_2-CH_2\quad \overset{+}{N}-(CH_3)_3OH^-$$

السفنجومايلين

ب- الكليكولبيدات:

سميت بذلك لأن تركيبها يحتوي على كربوهيدرات (كالاكتوز) بالإضافة إلى المجموعة الدهنية، وتتراوح عدد ذرات الكربون في الأحماض الدهنية ما بين (٢٠-٢٤)، بالإضافة إلى الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية التي توجد في لبيدات الإنسان.

وهذا النوع من اللبيدات يوجد في الدماغ، والجهاز العصبي المركزي، وأغشية الخلايا، وأهم أنواعها: الكيرازين والنيرفون.

ج- الليبوبروتينات:

هي عبارة عن جسيمات دهنية مكونة من الفوسفاتيدات مع سلسلة بروتينية، يتم تكوينها في الأنسجة الحية، وقد تمكن العلماء من فصلها باستخدام أجهزة طرد مركزية عالية السرعة، أو بطرق حديثة، وقسمت إلى أربعة أقسام رئيسية هي:

١- الكايلوميكرونات:

وهي أكبر الجسيمات الدهنية الحيوية الموجودة في الدم، تتكون من الدهون الغذائية بعد امتصاصها في خلايا جدران الأمعاء الدقيقة، تقوم بحمل الكليسريدات الثلاثية إلى الخلايا الدهنية لتخزينها وإلى الخلايا العاملة من أجل الهدم للحصول على الطاقة، وتذهب إلى الكبد حيث يحولها من الكليسريد الثلاثي إلى ليبوبروتينات منخفضة الكثافة جداً (VLDL) ثم تطلق إلى الدم.

٢- الليبوبروتينات منخفضة الكثافة جداً (VLDL):

تقوم بنقل الدهون المتعادلة داخلية المصدر والمتكونة في الكبد إلى خلايا الجسم الأخرى.

٣- الليبوبروتينات منخفضة الكثافة (LDL):

تقوم بنقل الكوليستيرول من الكبد إلى الخلايا وقد أثبتت الدراسات الحديثة أن زيادة مستوياتها في الجسم تؤدي إلى تصلب الشرايين التاجية للقلب.

٤- الليبوبروتيات عالية الكثافة (HDL):

تقوم بنقل الكوليسترول من الخلايا الطرفية وتعيدها إلى الكبد مرة أخرى وتعمل أيضاً على منع ترسبات أسترات الكوليسترول داخل الخلايا، وتوفر الحماية ضد النوبات القلبية.

د- السلفوليبيدات:

هي اللبيدات التي تكون متصلة مع مجموعة كبريتات، وتوجد عادة في المخ، تلعب دوراً مهماً في استقلاب عنصر الكبريت في الجسم، وبشكل خاص في أنسجة الدماغ.

هـ- الامينوليبيدات:

وهي اللبيدات التي تكون متحدة مع مجموعة أمين (NH_2^-).

٣- اللبيدات المشتقة:

وهي مواد مشتقة من اللبيدات البسيطة والمركبة بسبب التحلل أو التميوء غير الكامل وعلى ذلك فإن اللبيدات المشتقة تحتوي على:

١- الأحماض الدهنية (مشبعة وغير مشبعة).

٢- الكحولات.

٣- الهيدروكربونات

الأحماض الدهنية:

هي مركبات كربوكسيلية أليفاتية مشبعة أو غير مشبعة لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية كالكلوروفورم والأيثر والبنزين.

وهذه الأحماض لا توجد بشكل حر في الخلايا والأنسجة بل توجد في الشحوم والدهون والزيوت الحيوانية والنباتية المختلفة الصالحة للأكل، ويمكن الحصول عليها من الدهون والزيوت النباتية بنقاوة تزيد عن ٩٠% بالتحلل المائي.

تصنيف الأحماض الدهنية:

أولاً- الأحماض الدهنية المشبعة:

يشغل فيها الهيدروجين جميع الأواصر الكربونية، وسميت بالمشبعة لأن جزيئاتها لا تحتوي على أي أواصر مزدوجة بين ذرات الكربون وأهمها: حامض اللوريك وحامض الميرستيك وحامض البالميتيك وحامض الاستياريك، وحامض البالميتيك هو أكثر الأحماض الدهنية المشبعة انتشاراً في الطبيعة يليه حامض الاستياريك الذي ينتشر في دهون الحيوانات المدجنة كالسمن والزبد، بينما تكون الأحماض المحتوية على ذرات كربون أقل من (١٦) قليلة الانتشار ولكنها تتواجد بوفرة في شمع الحشرات والدهون البحرية.

```
        H
        |
  H  —  C  —  OH
        |
  H  —  C  —  OH
        |
  H  —  C  —  OH
```

التركيب الكربوني للجليسرول (Glycerol)

```
      H     H     H     H            C
      |     |     |     |          .
H  —  C  —  C  —  C  —  C  —  C
      |     |     |     |          .
      H     H     H     H            C—
```

الصيغة النهائية لحامض الكروتورويك أسيد

crotoric acid

```
H     H     H           O
|     |               .
‖C    C ═══ C     C
|                     .
H                       OH
```

الصيغة النهائية لحامض الكابرويك أسيد

Caproic acid حامض مشبع

ثانياً- الأحماض الدهنية غير المشبعة:

سميت غير مشبعة لأن جزيئاتها تحتوي على روابط مزدوجة، وبعضها يحتوي على أكثر من آصرة مزدوجة بين ذرات الكربون، ويمكن تقسيمها تبعاً لعدد الروابط المزدوجة كما يلي: في الأشكال السابقة.

١- أحماض دهنية غير مشبعة تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة:

صيغتها الجزيئية العامة هي: C_nH_{2n-1} COOH ومن أمثلتها:

أ- حامض بالميتولييك:

صيغته الجزيئية العامة هي: C15H29 COOH، ويكون اسمه طبقاً لنظام الايوباك هو Cis-9-Hexadecenoic Acid ، والمصطلح العلمي له هو C16 : 1 9 ويوجد في زيوت بذور النبات بكميات قليلة.

ب- حامض الاوليبك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{17}H_{33}$ COOH، والمصطلح العلمي له هو: C_{18}: 1 [9] ويكثر في الدهون النباتية والحيوانية.

ج- حامض جادولييك:

صيغته الجزيئية العامة هي: C19H37 COOH، ويكون اسمه طبقاً لنظام الايوباك هو: Cis-9-Eicosenoic Acid، والمصطلح العلمي له هو: C20: 1 9 ويكثر في دهون الأسماك وزيوت الحيوانات البحرية.

د- ايروسيك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{21}H_{41}$ - COOH، ويكون اسمه طبقاً لنظام الايوباك هو: Cise-13-Decosenoic Acid والمصطلح العلمي له هو: C_{22}:1 [13] ويكثر في زيوت اللفت والخردل، والأعشاب المروحية.

٢- الأحماض الدهنية غير المشبعة تحتوي على رابطتين مزدوجتين:

صيغتها الجزيئية العامة هي: C_nH_{2n-3} COOH ومن أمثلتها:

أ- حامض اللينولييك:

صيغته الجزيئية العامة هي: C17H31 COOH، ويكون اسمه طبقاً لنظام الايوباك هو: Cis, cis-9, 12-Octadecadiemoic ، والمصطلح العلمي له هو: C18 : 2 9.12 ويكثر في زيت الفول السوداني، وزيت بذور الكتان، وبذور القطن.

ب- حامض السوربيك:

صيغته الجزيئية العامة C5H7 COOH، ويكون اسمه طبقاً لنظام الايوباك هو Cis, cis-2, 4-hexadienoic Acid ، والمصطلح العلمي له هو: C6: 2 2.4 ويكثر في ثمار شجرة الغبيراء (شجرة من عائلة التفاحيات الأوروبية).

٣- أحماض دهنية غير مشبعة يحتوي الجزئ منها على ثلاثة روابط مزدوجة:

صيغتها الجزيئية العامة هي: C_nH_{2n-5} COOH ومن أمثلتها:

أ- حامض اللينولنيك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{17}H_{29}$ COOH، ويكون اسمه طبقاً لنظام الايوباك هو: Cis, cis, cis-9,12,15-Octadecatrienoic، والمصطلح العلمي له هو $C_{18}: 3^{9,12,15}$ ويكثر في زيت بذرة الكتان وزيوت البذور الأخرى، وزيوت الخضراوات.

ب-حامض الاليوستياريك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{17}H_{29}$ COOH، ويكون اسمه طبقاً للايوباك: Cis,trans,trans, -,11,13-Octadecatrienoic Acid والمصطلح العلمي له هو: $C_{18}: 3^{9,11,13}$ ويكثر في زيت التانغ وزيت الفول السوداني.

٤- أحماض دهنية غير مشبعة يحتوي الجزئ منها على أربعة روابط مزدوجة:

صيغتها الجزيئية العامة هي: C_nH_{2n-7} COOH ومن أمثلتها:

أ- حامض الاراكيدونيك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{19}H_{31}$ COOH، ويكون اسمه العلمي طبقاً للايوباك: Cis, cis,cis,cis-5,8,11,15-Eicesatetraienoic Acid، والمصطلح العلمي له هو: $C_{20} : 4^{5,8,11,15}$ ويكثر في زيت الفول السوداني.

ب- حامض موروكوتيك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{17}H_{27}$ COOH، واسمه العلمي هو Cis,cis,cis,cis-4,8,12,15-Octadecatetraenoic Acid، والمصطلح العلمي له هو: $C_{18} : 4^{4,8,12,15}$ ويكثر في زيوت الأسماك.

٥-أحماض دهنية غير مشبعة عديدة الروابط المزدوجة:

المشهور منها حامضان هما:

أ- كلوبانودونيك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{21}H_{33}$ COOH ، واسمه العلمي طبقاً للايوباك هو Cis,cis,cis,cis,cis,-4,8,12,15,19-Decosapentaenoic Acid والمصطلح العلمي له هو: $C_{22} : 5^{4,8,12,15,19}$ ويكثر في زيت السمك.

ب- حامض النيسينيك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{22}H_{35}$ COOH، واسمه العلمي طبقاً للايوباك Cis,cis,cis,cis,cis,-4,8,12,15,18,21-Tetracosahexaenoic، والمصطلح العلمي له هو: $C_{24}: 6^{4,8,12,15,18,21}$ ويكثر في زيت السردين وزيوت الأسماك.

ثالثاً- البروستاغلاندين:

هي أحماض دهنية غير مشبعة مشتقة من حامض الاراكيدونيك، وفيها يتم اتصال ذرتي الكربون رقم ٨ ورقم ١٢ لإنشاء حلقة سايكلونيتات ويتبع ذلك تكوين مجموعة كربونيل أو هيدروكسيل.

توجد في معظم أجزاء الجسم، وفي السائل المنوي والرئتين والدماغ والكبد وكريات الدم الحمراء والعضلات وتقوم هذه الأحماض بالوظائف التالية:

١- تساعد في انقباض العضلات الملساء للرحم، لذلك تستخدم أثناء الولادة.

٢- تساعد على ارتخاء عضلات القصبات الهوائية، لذلك تستخدم كعلاج لحالات الربو القصبي.

٣- لها تأثير موسع للأوعية الدموية لذلك تستخدم في علاج ارتفاع الضغط الدموي.

٤- تمنع تكون خثرة الدم (الجلطة) التي تسبب النوبات القلبية.

٥- تنشط عملية صنع الهرمونات الستيرويدية.

رابعاً- الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية:

يحتوي هذا النوع من الأحماض على مجموعة هيدروكسيلية واحدة أو أكثر وقد يكون بها آصرة مزدوجة واحدة، ويكثر في زيت الخروع، والفول السوداني، ومن أمثلتها:

أ- حامض ثنائي هيدروكسي استياريك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{17}H_{33}(OH)_2$ - COOH أما صيغته البنائية فهي:

$$\begin{array}{c} \quad\quad OH \quad OH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ CH_3 - (CH_2)_7 - C - C - (CH_2)_7 - COOH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad H \quad\quad H \end{array}$$

واسمه العلمي هو: ٩،١٠-Dihydroxy Octadecanoic Acid ، والمصطلح العلمي له هو ٩,١٠ – ($C_{18}OH$) ويكثر في زيت الخروع.

ب-حامض الريسنولييك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{17}H_{32}(OH)$ - COOH ، واسمه العلمي هو: ١٢-Hydrexy-cis-9-Octadecenoic Acid ، والمصطلح العلمي له هو ١٢-1^9 : C_{18} OH ويكثر في زيت الخروع، والفول السوداني.

خامساً- الأحماض الدهنية الحلقية:

يوجد العديد من الأحماض الدهنية المحتوية على مجاميع حلقية وقد تم التعرف على العديد من الأحماض الدهنية التي تحتوي على مجاميع حلقية ومن أمثلتها:

أ- حامض شاول موغريك:

صيغته الجزيئية العامة هي: $C_{17}H_{31} - COOH$ ، واسمه العلمي هو: ١٣-(Cyclopentene-٣)- Tridecanoic وقد استخلص هذا الحامض من زيت شجر إفريقي يحمل الاسم نفسه ويستعمل هذا الحامض في علاج مرض الجذام.

ب- حامض لاكتوباسليك:

يوجد في الكائنات المجهرية، صيغته البنائية هي:

$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{\diagdown\ \diagup}{\overset{CH_2}{CH - CH}} - (CH_2)_9 - COOH$$

W-(2-N-Hexylcyclopropyl)- Decanoic Acid

ج- حامض ستيركوليك:

يوجد في زيوت النباتات، صيغته البنائية هي:

$$CH_3 - (CH_2)_7 - \overset{CH_2}{C = C} - (CH_2)_7 - COOH$$

W-(2-n-Octylcyclopre-1-enyl)- Octaneic Acid (Sterculic Acid)

د- حامض المالفاليك:

يوجد في زيوت بذور النباتات.

تسمية الأحماض الدهنية:

أ- التسمية بالنظام الشائع:

١- عرفت الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية منذ زمن بعيد، لذلك كان لها أسماء شائعة تدل على المصدر (سواء كان حيوانياً أو نباتياً) الذي تم استخلاص الحامض الدهني منه فمثلاً:

- حامض الفورميك (Formica = النمل).
- الاسيتيك (Acetum = الخل).
- البيوتريك (Butryrum = الزبدة).
- الكابرويك، الكلبريليك، الكابريك (Capre = الماعز).
- اللوريك (Laura = نبات الفار).
- البالميتيك (Palma = النخيل).
- الاستياريك (Steara = الشحم الحيواني الداجن).
- الأولييك (Oleum = زيت الزيتون).

٢- يستخدم الترقيم: α، β ، γ ، δ ، w ، (حسب الأبجدية الإغريقية) للدلالة على موضع التشعيب أو الاستبدال، وتعطى (α) لذرة الكربون رقم (٢) أو لذرة الكربون التي تلي مجموعة الكربوكسيل مباشرة.

δ W γ β α
.. C - C - C - C - COOH C

مثال:

$CH_3 - CH_2 - CH - COOH$
| CH_3

حامض α - ميثيل بيوتريك

$CH_3 - CH_2 - CH - CH - COOH$
| | CH_3 CH_3

حامض α ، β - ثنائي ميثيل فالريك

ب- التسمية طبقاً لنظام الايوباك:

يتبع في تسمية الأحماض الدهنية طبقاً لنظام الايوباك المتفق عليه في تسمية الهيدروكربونات سواء كانت الكانات أو الكينات كما يلي:

١- تعتبر السلسلة الأطول الحاملة لمجموعة الكربوكسيل هي الأصل الذي يشتق منها اسم الحامض فإذا كانت السلسلة مشبعة اشتق اسم الحامض من

اسم الالكان الحاوي على نفس عدد ذرات الكربون. وإذا كانت السلسلة غير مشبعة اشتق اسم الحامض من اسم الألكين الحاوي على نفس عدد ذرات الكربون وفيما يلي المقاطع الدالة على الأعداد لاستخدامها في اشتقاق الأسماء.

عدد ذرات الكربون	المقطع	عدد ذرات الكربون	المقطع	عدد ذرات الكربون	المقطع
١	Un or Hen	٧	HePta	٤٠	Tetracont
٢	De	٨	Octa	٥٠	Pentacont
٣	Tri	٩	Nona	٦٠	Hexacont
٤	Tetra	١٠	Deca	٧٠	Heptacont
٥	Pents	٢٠	Eicos	٨٠	Octacont
٦	Hexa	٣٠	Tricont		

٢- يبدأ بترقيم سلسلة الحامض من ذرة الكربون الكربوكسيلية فتعطى رقم (١) ثم تعطى ذرة الكربون الملاصقة لمجموعة الكربوكسيل رقم (٢) وهكذا.

٣- يتم تحديد موقع (أو مواقع) الآصرة (أو الأواصر) المزدوجة أو أماكن الاستبدال أو التشعب باستخدام الأرقام المناسبة (العربية أو الهندية).

٤- في حالة الأحماض الدهنية غير المشبعة يسبق اسم الحامض مقطع (Cis) أو (Trans) للدلالة على نوع التشاكل الهندسي حول الآصرة (أو الأواصر) المزدوجة ويكرر هذا المقطع بمقدار عدد الأواصر.

٥- تضاف كلمة حامض قبل كتابة الاسم (باللغة العربية) أو ينتهي الاسم بكلمة (Acid) في حالة كتابة الاسم باللغة الأجنبية.

٦-عندما يراد التعبير عن الحامض الدهني بالرموز بحيث يكون الرمز شاملاً لعدد ذرات الكربون وعدد الأواصر المزدوجة ومواضعها يتبع الآتي:

أ- إذا كان الترقيم من ناحية مجموعة الكربوكسيل (وهو الأوسع استخداماً ويوصي به الايوباك) فيكتب حرف (C) كبيراً على يمين أسفله رقماً ليدل على عدد ذرات الكربون ثم نقطتين (:) وبعد ذلك عدداً ليدل على عدد الأواصر المزدوجة ويكتب فوق هذا العدد أرقاماً لتدل على مواضع هذه الأواصر المزدوجة في السلسلة.

مثال: حامض اللينولنيك:

$$CH_3 - CH_2 - \underset{|}{\overset{H}{C}} = \underset{|}{\overset{H}{C}} - CH_2 - \underset{|}{\overset{H}{C}} = \underset{|}{\overset{H}{C}} - CH_2 - \underset{|}{\overset{H}{C}} (CH_2)_7 - COOH$$

Cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatrienoic Acid ($C_{18} : 3^{\,9,12,15}$)

حامض م ، م ، م – ٩ ، ١٢ ، ١٥ – أوكتاد يكاترايينويك

ب- أما إذا كان الترقيم من ناحية مجموعة الميثيل ($-CH_3$) فيكتب حرف (w) ويقرأ أوميغا قبل حرف (C)، ويوضع إلى يمين هذا الحرف أرقاماً لتدل على مواضع الأواصر المزدوجة، وفي مثال حامض اللينولنيك تكون:

$$w_3 , 6 , 9\ C_{18} : 3$$

خواص الأحماض الدهنية:

الخواص الفيزيائية:

١- الذوبان والرائحة:

أ- الأحماض الدهنية ($C_9 \quad C_4$) ذات قوام زيتي، لها رائحة نفاذة كريهة تشبه رائحة زبدة الماعز المتزنخة، أو رائحة العرق، وهي قليلة الذوبان في الماء.

ب- الأحماض الدهنية (C10 فما فوق) تكون صلبة شمعية الملمس، عديمة الرائحة، لا تذوب في الماء، ولكن تذوب بسهولة في الكحول والإيثر.

٢- التطاير:

عند تقطير الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة (C_7 فما فوق) مع الماء فإنها تكون غير متطايرة ولكنها تتطاير بدون تكسير إذا قطرت تحت ضغط منخفض.

٣- درجة الانصهار:

أ- تتغير درجة انصهار الأحماض الدهنية أو تتذبذب من حامض إلى حامض آخر يليه، فتكون درجة انصهار الحامض الزوجي أعلى من درجة انصهار الحامض الفردي الذي يسبقه والحامض الذي يليه في السلسلة.

ب- للأحماض الكربوكسيلية درجات غليان أعلى من درجات غليان الكحولات المقابلة التي لها نفس عدد ذرات الكربون أو التي لها نفس الكتلة الجزيئية. فمثلاً درجة غليان حامض البروبانويك أعلى من درجة غليان عــ بروبانول (الحاوي على نفس عدد ذرات الكربون) وأعلى من درجة غليان عــ - بيوتانول (نفس الكتلة الجزيئية):

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$
عــ - بروبانول	حامض البروبانويك
MW = ٦٠ يغلي عند ٩٧,٨ْم	MW = ٧٤ يغلي عند ١٤١ْم

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$

عــ - بيوتانول

MW = ٧٤ يغلي عند ١١٨ْم

وقد دلت الدراسات بالأشعة تحت الحمراء على أن الكتل الجزيئية للأحماض الكربوكسيلية سواء كانت في الحالة البخارية أو السائلة أو المحلول في المذيبات غير القطبية بأنها ثنائية الجزيء نتيجة الأواصر الهيدروجينية.

ج- تكون درجة انصهار الأحماض الدهنية المشبعة أعلى من درجة انصهار الأحماض الدهنية غير المشبعة ذات الكتلة الجزيئية المتقاربة. وكذلك تكون درجة انصهار الحامض ذو الآصرة المزدوجة الواحدة أعلى من درجة انصهار الحامض ذو الآصرتين، وهذا بدوره أعلى درجة انصهار من الذي به ثلاثة أواصر مزدوجة وهكذا.

عدد ذرات الكربون	اسم الحامض الشائع	عدد الأواصر المزدوجة	الصيغة الجزيئية للحامض	الكتلة الجزيئية	درجة الانصهار
١٨	الاستياريك	مشبع	$C_{17}H_{35}-COOH$	٢٨٤	٧٠
١٨	الأوليك	١	$C_{17}H_{33}-COOH$	٢٨٢	١٦
١٨	اللينوليك	٢	$C_{17}H_{31}-COOH$	٢٨٠	٥-
١٨	اللينولنيك	٣	$C_{17}H_{29}-COOH$	٢٧٨	١١-

د- في الأحماض الدهنية غير المشبعة توجد ظاهرة التشاكل الهندسي (التقطب) فمثلاً عند إضافة حامض النيتروز (HNO_2) إلى حامض الأوليك فإنه يتحول إلى مركب صلب يسمى حامض الايلاديك الذي تكون درجة انصهاره: ٥١°س، والعلاقة بين حامض الأوليك والايلاديك هي علاقة تشاكل هندسي يكون فيها حامض الأوليك (Cis) وحامض الايلاديك (Trans).

ولظاهرة التشاكل الهندسي في الأحماض الدهنية غير المشبعة أهمية حيوية خاصة فهي تقلل من درجات الانصهار، حيث تمتد جزيئات الأحماض المشبعة في الدهون بطريقة خطية مما يسمح لسلاسل الجزيئات من الاقتراب من بعضها إلى أقصى حد مسموح به، وهذا الاقتراب يزيد من قوى التجاذب المتبادل بينها مما يزيد من درجة انصهارها، وكذلك تستطيع سلاسل جزيئات الأحماض غير المشبعة من نوع (T rans) أن تمتد بشكل خطي.

أما الأحماض الدهنية غير المشبعة من نوع (C is) فبسبب وجود انحناء أو انثناء عند الآصرة (أو الأواصر) المزدوجة فإن ذلك لا يتيح لسلاسل الجزيئات من الاقتراب من بعضها البعض بشكل جيد وبذلك يعمل التشاكل الهندسي من نوع (C is) على التقليل من درجات الانصهار.

```
    H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H
    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
  H-C- C- C -C -C -C -C -C -C -C -C - C -C- C -C- COOH
    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
    H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H
```

حامض البالميتيك

الخواص الكيميائية:

١ - التفاعل مع الفلزات:

عندما تتفاعل الأحماض الدهنية مع الفلزات النشيطة (وهي الفلزات التي تسبق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية) فإنها تكون الملح ويتصاعد غاز الهيدروجين، وعندما تكون عدد ذرات الكربون في الحامض الدهني أكبر من ست ذرات فإن الملح الصوديومي للحامض الدهني يسمى صابون:

$$2C_{11}H_{23}\ COOH + 2Na \longrightarrow 2C_{11}H_{23}\ COONa + H_2$$

حامض اللوريك   لوريات الصوديوم (صابون صلب)

٢ - التفاعل مع القلويات:

إن الأحماض الدهنية تتعادل مع محاليل الفلزات القلوية وتكون الملح والماء، وعندما يكون عدد ذرات الكربون في الحامض الدهني أكبر من ست ذرات فإن الملح يكون صابوناً، وأملاح الصوديوم تعطي للأحماض الدهنية طويلة السلسلة الصابون الصلب، وفي حالة زيت الزيتون فإن الصابون الصلب

الناتج يعرف باسم (الصابون النابلسي)، نسبة إلى مدينة نابلس أقدم مدينة صنعت الصابون الصلب، بينما تعطي أملاح البوتاسيوم للأحماض الدهنية طويلة السلسلة الصابون الطري أو السائل: كالشامبو ومعجون الحلاقة.

$$C_{17}H_{33}\ \ COOH + NaOH \longrightarrow C_{17}H_{33}\ \ COONa + H_2O$$

حامض الأوليك — أوليات الصوديوم (صابون نابلسي)

$$C_{17}H_{35}\ \ COOH + KOH \longrightarrow C_{17}H_{35}\ \ COOK + H_2O$$

حامض الاستياريك — استيارات البوتاسيوم (صابون طري)

٣- الأسترة:

عند تسخين الأحماض الدهنية (المشبعة أو غير المشبعة) فإنها تتفاعل مع الكحولات بوجود حامض معدني (كحامض الكبريتيك المركز أو غاز HCl) مكونة الأستر والماء.

أ- فعند تفاعل الأحماض الدهنية مع الكحولات عديدة الكربون أحادية الهيدروكسيل يكون الأستر الناتج شمعاً:

$$C_{15}H_{31}\ \ COOH + C_{30}H_{61}OH \longrightarrow C_{15}H_{31}COO\ \ C_{30}H_{61} + H_2O$$

حامض البالميتيك — كحول المياسايل — بالميتات الميراسايل (شمع النحل)

ب- وعند تفاعل الأحماض الدهنية مع الكليسرول يكون الأستر الناتج دهناً أو زيتاً (الكليسريد الثلاثي):

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH + 3C_{17}H_{33} - COOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O - CO - C_{17}H_{33} \\ | \\ CHO - CO - C_{17}H_{33} + 3H_2O \\ | \\ CH_2O - CO - C_{17}H_{33} \end{array}$$

كليسرول — حامض الأوليك — ثلاثي أوليات الكليسرول (ثلاثي أوليين)

عند تسخين أملاح الأحماض الدهنية الصوديومية مع الجير الصودي (NaOH . CaO) فإنها تتحلل مكونة الألكان (أو الألكين) وكربونات الصوديوم كما في المعادلة التالية:

$$C_{13}H_{27}COONa + NaOH \xrightarrow[\text{جير صودي}]{\text{٢٠٠ – ٢٥٠ م}} C_{13}H_{28} + Na_2CO_3$$

ميرستات الصوديوم   تراي ديكان

٥- الاختزال (الهدرجة):

أ- اختزال الأحماض الدهنية المشبعة:

في الظروف العادية لا تقبل جميع الأحماض الدهنية المشبعة الاختزال ولكنها تعطي مركبات عند استمرار تسخينها بوجود الضغط والعوامل المحفزة على التفاعل، وهذه المركبات تعتمد على ظروف التجربة وكما يلي:

١- ينتج عن تفاعل الأحماض الدهنية المشبعة مع الهيدروجين بوجود النيكل المجزأ كعامل محفز وتحت تأثير ضغط مناسب الألكان المقابل:

$$C_{11}H_{23}COOH + 3H_2 \longrightarrow C_{12}H_{26} + 2H_2O$$

حامض اللوريك   دوديكان

٢- ينتج عن تفاعل الأحماض الدهنية المشبعة مع الهيدروجين بوجود الروثينيوم (Ru) أو النحاس كعامل محفز، وتحت تأثير حرارة وضغط مناسبين كحولات أولية، ويمكن الحصول على نفس النتيجة عند استخدام هيدريد الألمنيوم والليثيوم ($LiAIH_4$) المذاب في الأيثر:

$$C_{17}H_{35}COOH + 2H_2 \longrightarrow C_{18}H_{37}OH + H_2O$$

حامض الاستياريك   اوكتاديكانول

٣- ينتج عن اختزال الأحماض الدهنية المشبعة عند استخدام الهيدروجين حديث التولد وبوجود عامل مساعد مثل البلاديوم الالدهايدات المقابلة:

$$C_{15}H_{31}COOH + 2(H) \xrightarrow{Pd} C_{15}H_{51}\text{-}CHO + H_2O$$

حامض البالميتيك   هكساديكانال

ب- اختزال الأحماض الدهنية غير المشبعة:

على العكس من الأحماض الدهنية المشبعة فإن الأحماض الدهنية غير المشبعة تختزل بيسر وسهولة حيث تتحول إلى الأحماض الدهنية المشبعة أولاً، ثم تختزل بعد ذلك أما إلى الألدهايد أو الكحول أو الألكان حسب ظروف الاختزال والعامل المساعد:

$$C_{17}H_{33}-COOH + H_2 \longrightarrow C_{17}H_{35}-COOH$$

حامض الأولييك   حامض الاستياريك

٦- الهلجنة:

١- الأحماض الدهنية المشبعة:

تتفاعل الأحماض الدهنية المشبعة بسهولة مع الهالوجينات (I_2, Br_2, Cl_2, F_2) بوجود كميات قليلة من الفسفور الأحمر، حيث تستبدل في هذا التفاعل ذرات الهيدروجين الموجودة على ذرة الكربون- ألفا (أو رقم ٢) بالهالوجين، ويسمى هذا التفاعل هل – فولهارد – زلسنكي، وهو تفاعل مميز لذرة كربون ألفا (سواء في الأحماض أو الألدهيدات أو الكيتونات) وله أهمية في اصطناع العديد من المركبات العضوية.

٢- الأحماض الدهنية غير المشبعة:

تتفاعل الأحماض الدهنية غير المشبعة (المذابة في رابع كلوريد الكربون) مع الهالوجينات بالإضافة، حيث يضاف الهالوجين إلى الآصرة (أو الأواصر) المزدوجة بسهولة، كما في تفاعل اليود مع حامض الأولييك:

٧- الأكسدة:

$$\underset{\text{H}\quad\quad\text{H}}{\overset{CH_3-(CH_2)_7\quad\quad(CH_2)_7-COOH}{C=C}} + I_2 \longrightarrow CH_3-(CH_2)-CH-CH-(CH_2)_7-COOH$$

حامض الاوليبك   **حامض ١٠،٩ ثنائي يودواستياريك**

إن جميع الأحماض الدهنية المشبعة لا تتأكسد بسهولة ولكن باستمرار التسخين مع العوامل المؤكسدة فإنه تتأكسد فتعطي الماء وثاني أوكسيد الكربون ويمكن كتابة معادلة احتراق حامض البالميتيك كالآتي:

$$C_{15}H_{31}\ COOH + 3O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 16H_2O.H = -9791\ KJ$$

حامض البالميتيك

وحسب هذه المعادلة يمكن استخدام الأحماض الدهنية في الحصول على الطاقة، والإضاءة (مصباح ذو الفتيل).

٢- الأحماض الدهنية غير المشبعة:

تتأكسد الأحماض الدهنية غير المشبعة بسهولة بالعوامل المؤكسدة اللطيفة مثل بيرمنغنات البوتاسيوم في الوسط القلوي (تجربة باير) حيث يتكون في المرحلة الأولى حامض دهني ثنائي الهيدروكسيل وباستمرار الأكسدة تتكسر السلسلة عند ذرتي الكربون التي كانت بينهما الآصرة (أو الأواصر) المزدوجة، فينتج عنها حامضين دهنيين مشبعين، وفي هذه الطريقة يمكن تحديد مكان الآصرة (أو الأواصر) المزدوجة في الجزيء.

التشاكل الهندسي:

هو التشاكل الذي يختلف فيه المتشاكلان في طريقة الوضع الفراغي الاتجاهي للذرات فقط، وبما أنهما ليسا صورة مرآة لبعضهما البعض، فهما ليسا مماكبان، وإنما متقطبان، ويطلق على التقطب الذي ينتج عن الإعاقة الدورانية حول الآصرة المزدوجة اسم التشاكل الهندسي.

والتشاكل الهندسي ينشأ من الحاجة إلى ٢٩٣ كيلو جول من الطاقة من أجل تدوير المجموعات الذرية حول الآصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون ونتيجة لهذه الإعاقة الدورانية حول الآصرة المزدوجة ينشأ متشاكلان ويكونان مستقرين كيميائياً.

ويتم تمييز الاختلاف الفراغي بين المتشاكلين الهندسيين بإضافة بادئة (Cis) إلى اسم المتشاكل الذي تكون فيه المجموعات الثقيلة في نفس الجهة (Cis = نفس الجهة)، أو بادئة (Trans) إذا كانت المجموعات الثقيلة مثلاً في جهتين متقابلتين من الآصرة المزدوجة (Trans = الجهة المقابلة).

ويشترط لحدوث التشاكل الهندسي ما يلي:

أ- وجود آصرة مزدوجة بين ذرتي كربون.

ب- عدم التطابق في المرآة.

ج- تشابه المجموعات حول ذرتي الكربون المرتبطتين بالآصرة المزدوجة أو وجود أربع مجموعات مختلفة في الكتلة الجزيئية.

ويكون التشاكل من نوع (Cis) إذا كانت المجموعات الثقيلة (أو الخفيفة) في جهة واحدة، ويكون التشاكل من نوع (Trans) إذا كانت المجموعات الثقيلة (أو الخفيفة) في جهتين مختلفتين من الآصرة المزدوجة.

$$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2 - COOH + Br_2 \xrightarrow{Red\ P} CH_3 - (CH_2)_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COOH + HBr$$

حامض الكابرويك   حامض٢- بروموكابرويك

$$CH_3 - (CN_2)_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3 - (CH_2)_3 - \overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}}} - COOH + HBr$$

حامض ٢- بروموكابرويك   حامض ٢،٢ ثنائي بروموكابرويك

الأحماض الدهنية الأساسية (الضرورية) :

أظهرت الدراسات التي أجراها الباحثان بيير وزوجته في عام ١٩٢٩ على تغذية فئران التجارب بأطعمة خالية تماماً من الدهون ظهور الأعراض التالية عليها: جفاف الجلد، ظهور تقرن أو تحرشف الجلد، زيادة شرب الماء، التسارع في عمليات الأيض، زيادة معاملات التنفس، نقص الوزن، البيلة الدموية

الميل نحو العقم عند الذكور، وانخفاض التبويض عند الإناث، وانتهت التجربة بموت هذه الحيوانات.

وقد أطلق على مجموعة هذه الأعراض المتزامنة اسم أعراض ببير وتختفي هذه الأعراض بسرعة عند إعطاء هذه الفئران كميات قليلة من الدهون. **ومن هذه الدهون:** دهن الخنزير، زيت الزيتون، زيت الذرة، زيت بذرة الكتان، وقد توصل إلى أن هذا التأثير البيوكيميائي سببه الأحماض الدهنية لأن تناول فيتامين E أو تناول المواد التي لا تكوّن الصابون والمأخوذة من الدهون ليس لها قدرة على منع ظهور أعراض ببير، كما وجد أن الأحماض الدهنية المشبعة غير فعالة بينما الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع مثل حامضي اللينولييك واللينولنيك هي التي تسرع في عمليات الشفاء.

وقد أظهرت الأبحاث فيما بعد أن حامضي اللينولييك واللينولنيك هما الأساس في بناء الأحماض الدهنية غير المشبعة العليا عند الإنسان، ومن بين هذه الأحماض الدهنية غير المشبعة حامض الاراكيدونيك ($C_{19}H_{31}$ COOH) الذي يسبب نقصه إحداث مجموعة أعراض مرضية متزامنة ولذلك يعتبر من الأحماض الدهنية الأساسية للجسم.

ولجسم الإنسان القدرة على إنتاج حامض الاراكيدونيك بالتخليق بمساعدة فيتامين B_6 من حامضي اللينولييك والينولنيك.

إن الدهون أو الزيوت الحاوية على نسب عالية من الأحماض الدهنية الأساسية معظمها نباتي المصدر زيت الزيتون، زيت بذرة القطن، زيت الذرة، زيت الصويا، زيت بذور الكتان، زيت الفول السوداني، زيت بذور حب العزيز، زيت بذرة عباد الشمس بالإضافة إلى الزيوت المستخرجة من أكباد الأسماك وبنسب أقل في الزبدة.

وللأحماض الدهنية الأساسية عدة فعاليات بيولوجية إذ تلعب دوراً مهماً في النمو، تزيد من الوزن، وتمثل خزان أيضي – أي زيادة الأيض فهي تشكل جزءاً من عمليات التنفس الحادثة في الميتوكوندريا، ويسبب نقصها انخفاضاً في الفسفرة التأكسدية وزيادة في درجة نشاط أنزيمات السيتوكروم أكسيديز، كما تقوم الأحماض الدهنية الأساسية بوظيفة حماية الكبد من التشمع

ويعتبر حامض الاراكيدونيك مهماً في بناء الأنسجة الجديدة ويسبب نقصه في الأغذية نقصاً في تراكم الأنسجة تحت الجلدية، ويكون مقدار النقص متناسباً طردياً مع معدل فعل حامض الاراكيدونيك من هذه الأنسجة إلى الأنسجة الدهنية.

والجدول التالي يبين أنواع الدهون والزيوت الشائعة الاستخدام ومحتواها من أنواع الأحماض الدهنية:

الزيوت أو الدهن	% مشبعة	% أحادي الآصرة المزدوجة	% متعدد الآصرة المزدوجة
١- الزيوت النباتية			
زيت جوز الهند	٩٢	٦	٢
زيت الزيتون	١٢	٨٠	٨
زيت النخيل (الأحمر)	٤٥	٤٥	١٠
زيت الفول السوداني	١٨	٥٦	٢٦
زيت السمسم	١٣	٤٥	٤٢
زيت الصويا	١٤	٣٠	٥٦
زيت الذرة	١٦	٢٧	٥٧
زيت عباد الشمس	١٠	١٨	٧٢
زيت بذور العصفر	١٢	١٠	٧٨
٢- الدهون الصلبة:			
الزبدة	٥٨	٣٩	٣

المارجرين	٦٤	٣٠	٦
المارجرين المخصب بالأحماض الدهنية غير المشبعة	٥٠	٤٠	١٠
الدهن المقصر	٢٤	٦٧	٩
الدهن المقصر والمخصب بالأحماض الدهنية غير المشبعة	٢٦	٦١	١٣
٣- الشحوم الحيوانية:			
لحم البقر الأمريكي	٤٨	٤٩	٣
لحم العجل	٤٠	٥٧	٣
لحم الحمل	٤٠	٥٥	٥
لحم الضأن	٥٠	٤٥	٥
لحم أرانب المزرعة	٤٠	٤٤	١٦
لحم الدجاج	٢٦	٥٠	٢٤
لحم السمك	٢٥	-	٧٥
٤- متفرقات			
بيض الدجاج	٣١	٥٣	١٦
الكاكاو والشوكولاته	٦٠	٣٨	٢

الدهون والزيوت والشحوم:

تحتوي الدهون على الدهون المتعادلة حيث لا تظهر أي شحنة كهربائية جزئية على أي طرف من أطراف جزيئاتها، وهي من الدهون البسيطة المكونة من الكليسرول والأحماض الدهنية وتعتبر أهم وأوضح أنواع الدهون الموجودة في الطبيعة.

والدهون المتعادلة هي أسترات الأحماض الدهنية المختلفة مع الكليسرول أو أسترات الكليسرايل أو الكليسريدات الثلاثية، فالشحوم والدهون والزيوت

تمتلك ذات الخواص الكيميائية، والصيغة الكيميائية ذاتها، ولكنها تختلف في بعض الخواص الفيزيائية.

فالكليسريد الثلاثي يكون سائلاً في درجة حرارة الغرفة ويسمى زيتاً، بينما يسمى دهناً إذا كان صلباً أو شبه صلب في درجة حرارة الغرفة، أما إذا كانت درجة انصهاره أعلى من ٥٠ْم ولا يمكن فرده بالسكين فيسمى شحماً.

التركيب الكيميائي والتسمية:

تتكون الدهون والزيوت والشحوم من الكليسرول وثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية التي ترتبط مع بعضها بواسطة أواصر استيرية، ويرمز لذرات كربون جزئ الكليسرول بالحروف ($\alpha', \beta\ \ \alpha$) أو بالأرقام (١،٢،٣) وذلك بدءاً من الأعلى إلى الأسفل على الترتيب، ومن الجدير بالذكر أن الموقعين (α, α أو ١، ٣) لا يختلفان عن بعضهما البعض حيث أن انقلاب الجزيء لا يغير من هذين الموقعين.

وقد تكون مجموعات الاسيل الثلاثية (الشقات الحامضية) من نفس الحامض (متطابقة) أو مختلفة (لشقات حامضية مختلفة)، ولهذا السبب تكون الكليسريدات الثلاثية أما بسيطة (Simple) أو مختلطة (Mixed)، والأمثلة التالية توضح ذلك:

$CH_2O - CO - C_{17}H_{35}$
$CHO - CO - C_{17}H_{35}$
$CH_2O - CO - C_{17}H_{35}$

ثلاثي أستيارات الجليسرايل

(ثلاثي أستيارين)

(Tristearin)

$CH_2O - CO - C_{15}H_{31}$
$CHO - CO - C_{15}H_{31}$
$CH_2O - CO - C_{15}H_{31}$

ثلاثي بالميتات الجليسرايل

(ثلاثي بالميتين)

(Tripalmitin)

$$\begin{array}{l} CH_2O - CO - C_{17}H_{33} \\ | \\ CHO - CO - C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2O - CO - C_{17}H_{33} \end{array}$$

ثلاثي أوليات الجليسرايل

(ثلاثي أوليين)

(Triolein)

$$\begin{array}{l} CH_2O - CO - C_{17}H_{33} \\ | \\ CHO - CO - C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2O - CO - C_{17}H_{35} \end{array}$$

α- أوليو – β – بالميتو – α – استيارات الجليسرايل

α – أوليو – β – بالميتو – α – استيارين

α - Oliee - β - palmite - α - stearin

$$\begin{array}{l} CH_2O - CO - C_3H_7 \\ | \\ CHO - CO - C_{11}H_{23} \\ | \\ CH_2O - CO - C_{15}H_{31} \end{array}$$

α- بيوترو – β – لوريو –α – بالميتات الجليسرايل

α – بيوترو – β – لوريو – α – بالميتين

α - Buttyre - β - laure - α - plamitin

وتسمى الكليسريدات الثلاثية البسيطة بعد تغيير مقطع نهاية الاسم الشائع للحامض (ic) بالمقطع (in) وبادئة (Tri) أو ثلاثي في بداية الاسم.

أما الجليسريدات الثلاثية المختلطة فتسمى طبقاً لأبجدية أسماء الأحماض الدهنية الشائعة المكونة للكليسريد بحيث يستبدل مقطع نهاية الاسم الشائع للحامضين الأوليين بالمقطع (O وهو الأكثر استخداماً أو المقطع yl) ويستبدل مقطع نهاية الاسم الشائع للحامض الثالث والأخير بالمقطع (in) ويسبق كل اسم حرف أو رقم ليدل على مكانه في جزيء الكليسرول.

ويعتبر الكليسريد الثلاثي مختلطاً إذا احتوى على حامضين مختلفين كما في المثال التالي:

$CH_2O - CO - C_{15}H_{31}$
$CHO - CO - C_{17}H_{33}$
$CH_2O - CO - C_{17}H_{33}$

α- بالميتو -β α ثنائي أولبين

α - Palmite β, α - diclein

$CH_2O - CO - C_{17}H_{37}$
$CHO - CO - C_{15}H_{31}$
$CH_2O - CO - C_{17}H_{31}$

α-استيارو-β α ثنائي بالميتين

α - Steare β, α - dipalmitin

إن الكليسريدات الأحادية والثنائية هي استرات جزئية للكليسرول، ونادراً ما توجد في الدهون المتعادلة الطبيعية باستثناء حدوث تحلل جزئي للكليسريد الثلاثي، ويمكن تحضيرها صناعياً بكل سهولة، ولها استخدامات تجارية واسعة، فلها القدرة على تكوين واستقرار المستحلبات، وهي أحد مكونات الزبدة الصناعية المستخدمة في صناعة المعجنات حيث أنها تزيد من حجم الناتج وتحسن نعومته وتؤخر تلفه وفساده، وكذلك لها أهمية تكنولوجية كمواد وسيطة في صناعة الملابس الواقية من الماء وصناعة الراتنجات واللدائن مثل البويات والوارنيشات.

التركيب البنائي للكليسريدات الثلاثية :

لا يعطي التركيب الكيميائي للكليسريد الثلاثي أي معلومات حول توزيع الأحماض الدهنية على المواقع المختلفة لجزيء الكليسرول، وهناك عدة نظريات حول هذا الموضوع منها:

أ- نظرية التوزيع العادل:

تفترض هذه النظرية بأن لكل حامض دهني فرصة متساوية أو عادلة لأن يتوزع على ذرات كربون جزيء الكليسرول، وذلك طبقاً لنسبة وجوده في الكليسريد الثلاثي أي أنه:

١- يكون الحامض الدهني متواجداً مرة واحدة في جزيء الكليسريد إذا كانت نسبته في المزيج لا تزيد عن ٣٥% (GAXY).

٢- يكون الحامض الدهني (A) متواجداً مرتين في جزيء الكليسريد إذا كانت نسبته في المزيج محصورة ما بين ٣٥ – ٧٠% (GA_2X).

٣- يكون الحامض الدهني (A) متواجداً ثلاث مرات في جزيء الكليسريد إذا كانت نسبته في مزيج أكثر من ٧٠% (GA_3)، وفي هذه الحالة يكون الكليسريد الثلاثي بسيطاً لاحتوائه على نوع واحد من الأحماض الدهنية، ونادراً ما توجد الكليسريدات البسيطة في الطبيعة، وهذه النظرية تنطبق بشكل كامل على دهون بذور الخضراوات ولكنها لا تنطبق على الدهون الحيوانية.

ب- نظررية التوزيع العشوائي:

تفترض هذه النظرية عدم وجود قوى تؤثر على توزيع الأحماض الدهنية على مواقع جزيء الكليسرول إلا الصدفة وحدها فقط، وتفترض بأن التوزيع العشوائي للأحماض الدهنية على مواقع الكليسريد الثلاثية يحدث بشكل يجعل الكليسريد الثلاثي سائلاً عند درجة حرارة الجسم الاعتيادية، أي أن الكليسريد

الثلاثي يحتوي على خليط من الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة أو غير مشبعة أو مشبعة بنسب معينة بحيث تبقي الكليسريد الثلاثي سائلاً عند درجة حرارة الجسم الاعتيادية.

وقد لوحظ في زيوت ودهون الخضراوات أن الأحماض الدهنية المشبعة تحتل الموقعين (α α) بينما تحتل الأحماض الدهنية غير المشبعة الموقع (β) وبذلك يكون توزيع الأحماض الدهنية بالشكل التالي: مشبع، غير مشبع، مشبع أو مشبع، غير مشبع، غير مشبع، ويشذ عن ذلك دهن الخنزير، حيث تحتل الأحماض الدهنية غير المشبعة الأطراف الخارجية (α α) لجزيء الكليسرول وتحتل الأحماض المشبعة الموقع (β).

ج- نظرية التوزيع العشوائي المقيدة:

بعد تطور طرق التحليل واستخدام إنزيمات تحلل متخصصة وجد أن الدهون المتعادلة تحيد بشكل كبير عن كلتا النظريتين العادلة والعشوائية، وتربط نظرية التوزيع العشوائي المقيدة توزيع الأحماض على جزيء الكليسرول بالبناء الحيوي الإنزيمي المتحكم به.

توجد الكليسريدات الثلاثية المختلطة على هيئة ثلاث متشاكلات لأن كل حامض دهني موجود في الكليسريد قد يشغل موقع رقم (١ أو ٢) في جزيء الكليسرول كما في أوليو بالميتو استيارين:

$CH_2O-CO-C_{15}H_{31}$	$CH_2O-CO-C_{15}H_{31}$	$CH_2O-CO-C_{17}H_{33}$
$CHO-CO-C_{17}H_{35}$	$CHO-CO-C_{17}H_{33}$	$CHO-CO-C_{15}H_{31}$
$CH_2O-CO-C_{17}H_{33}$	$CH_2O-CO-C_{17}H_{35}$	$CH_2O-CO-C_{17}H_{35}$
α- أوليو - α - بالميتو	β- أوليو - α - بالميتو	α- أوليو - β - بالميتو
β - استيارين III	α - استيارين II	α - استيارين I

أما الكليسريدات الثلاثية المختلطة الحاوية على حامضين مختلفين فتتواجد على هيئة متشاكلين اثنين فقط، وذلك لاحتمال كل حامض أن يشغل الموقع (β) مرة أخرى، مثال استيارو ثنائي بالمتين:

$CH_2O - CO - C_{15}H_{31}$	$CH_2O - CO - C_{17}H_{35}$
$CHO - CO - C_{17}H_{35}$	$CHO - CO - C_{15}H_{31}$
$CH_2O - CO - C_{15}H_{31}$	$CH_2O - CO - C_{15}H_{31}$
β- استيارو - α،α - ثنائي بالميتين II	α- استيارو - α،β - ثنائي بالميتين I

التكوين الحامضي للدهون المتعادلة:

يختلف التكوين الحامضي لأي دهن (لبيد) متعادل من دهن لآخر، فقد أمكن التعرف على حوالي (٦٠٠) نوعاً من الدهون الغذائية منها (٤٢٠) نوعاً من أصل نباتي، و(١٠٠) نوعاً مستخلصة من الحيوانات المائية، و(٨٠) نوعاً تم استخلاصها من الحيوانات البرية.

فالأحماض الدهنية ذات البناء المعقد توجد في الكائنات النباتية والحيوانية غير الراقية لأنها تؤدي وظائف حيوية هامة، بينما تكون في الكائنات الحية الراقية مسؤولة أساساً عن تكوين الخلايا الدهنية لكي يحافظ الجسم على درجة حرارته وكذلك تعتبر مخزناً للطاقة سهل الحصول عليه عند الحاجة.

أما اللبيدات ذات المصدر النباتي فتحتوي على أحماض دهنية ذات سلسلة طويلة تحتوي على ذرات كربون $C_{10} - C_{18}$ وغير مشبعة، كما تكون سائلة في درجة حرارة الغرفة (زيوت) وأهم الأحماض الدهنية في هذه اللبيدات هي:

- حامض البالميتيك (مشبع).
- حامض الأولييك (يحتوي على آصرة مزدوجة واحدة).
- حامض اللينولييك (يحتوي على آصرتين مزدوجتين).
- حامض اللينولنيك (يحتوي على ثلاثة أواصر مزدوجة)، وزيت بذر الكتان يحتوي على جزء كبير من هذا الحامض.

وتحتوي اللبيدات المستخلصة من الحيوانات المائية على أحماض دهنية غير مشبعة ذات سلاسل طويلة من نوع ($C_{16} - C_{24}$) ومنها:

- حامض الاراكيدونيك ($C_{19}H_{31}$ COOH).
- حامض الكلوبانودونيك ($C_{21}H_{23}$ COOH).

وهما حامضان لا يوجدان في الزيوت النباتية، ويكون الدهن المرسب في الكبد (في الحيوانات المائية).

أما في الحيوانات البرية فإن الدهون تتشابه في تركيبها الكيميائي كلما ارتقينا سلم التطور، فمثلاً تخلو دهون أو شحوم الثدييات تماماً من الأحماض الدهنية التي تحتوي جزيئاتها على أكثر من (٢٠) ذرة كربون، ولكن لبيداتها تحتوي على كميات كبيرة من حامض البالميتيك والاستياريك، فمثلاً حليب الأبقار ذو التركيب المعقد مكون من أحماض دهنية تتراوح ما بين البيوتريك (C_4) والاراشيديك (C_{20}).

مكونات المواد الدهنية:

تتكون الزيوت والدهون والشحوم الخام كما توجد في الطبيعة من المواد التالية:

١- اللبيدات:

تشكل ٩٩% من المادة الدهنية، فالدهون والزيوت هي عبارة كليسريدات

ثلاثية مختلطة تحتوي على الكليسرول والأحماض الدهنية بمختلف أنواعها المشبعة وغير المشبعة، الحلقية، والهيدروكسيلية.

٢- السترولات:

هي عبارة عن كحولات معقدة توجد في العديد من الزيوت والدهون النباتية والحيوانية، أما بهيئة حرة أو على هيئة استرات أحماض دهنية عالية السلسلة (مثل شمع اللانولين) يتم فصلها من هذه المصادر بالتحلل القلوي (استخدام هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية)، يتبعها الاستخلاص بالايثر أو الايثر البترولي، وتنتشر السترولات في الطبيعة على نطاق واسع، وتعتبر مكوناً أساسياً لجميع الخلايا الحية ما عدا البكتيريا.

٣- المكونات الصغرى:

تحتوي الدهون على تراكيز منخفضة من مواد صغرى لها أهمية حيوية، من بينها ما يعرف بالجزء غير المتصبن والمتكون من: الهيدروكربونات، سترولات الأحماض الدهنية العليا (الشموع مثل اللانولين)، الكاروتينيدات وأشباهها، الفيتامينات الذائبة في اللبيدات، الفوسفاتيدات، الأصباغ، مانعات التأكسد، الفلزات واللافلزات:

أ- الهيدروكربونات:

وهي موجودة في جميع أنواع اللبيدات أما على هيئة مشبعة أو غير مشبعة مع تغيير في نسبها، وأحد هذه الهيدروكربونات هو السكوالين $(C_{30}H_{50})$ حيث يشكل ٥٠% من الجزء غير المتصبن في زيت الزيتون.

ب- الكحولات ذوات الكتل الجزيئية العالية:

وهي موجودة بكميات متناهية في الصغر أما حرة أو على هيئة شموع، فبعض الزيوت مثل زيت الصويا يحتوي على كميات من الشمع المشتق من

قشور البذور، ويحتوي زيت الزيتون على نسب منخفضة من هذه الكحولات العالية، ومن هذه الكحولات: كحول السيتايل ($C_{16}H_{33}OH$) وكحول الانيزيتول ($C_6H_6(OH)_6$).

ج- الفوسفاتيدات:

وهي موجودة في جميع الدهون الحيوانية وفي الزيوت النباتية قبل تصنيعها، ويعتمد محتوى الزيت منها على الأسلوب المتبع في استخراج الزيت فزيت الزيتون مثلاً يحتوي على كميات صغيرة من الفوسفاتيدات مثل الفوسفولبيدات (الليشين) والفوسفوانيزيتول (الفولبيدات المحتوية على كحول الاينزيتول) والكليكولبيدات.

والفوسفاتيدات تشكل الجزء الأساسي للصموغ (Gums) ولبعض هذه الصموغ خاصية امتصاص الماء والترسيب، والبعض الآخر يترسب تحت تأثير الأملاح مثل كلوريد الصوديوم، أو فوسفات الصوديوم (Na_3PO_4) أو آثار من حامض معدني مثل حامض الهيدروكلوريك، أو النتريك، أو الفوسفوريك، وتذوب هذه المركبات في الهكسان مما يسبب أخطاء عند تقدير الزيت في البذور بطريقة الاستخلاص بالمذيبات.

د- الفيتامينات الذائبة في الدهون:

يوجد في الدهون الحيوانية فيتامين A- فالزبدة تحتوي على نسبة مقدارها (٣٥٠٠-٥٠٠٠ وحدة دولية/١٠٠غم) ويتغير ذلك حسب تغذية الماشية، وتوجد كميات صغيرة من هذا الفيتامين في لبيدات صفار البيض، وفي دهون الدجاج، ودهن لحم الخنزير، أما المصادر الرئيسية لفيتامين A- فهي زيوت كبد الأسماك وخاصة زيت كبد سمك القد.

وتحتوي الزيوت النباتية على كميات من طلائع فيتامين A - الكاروتينيدات، حيث يوجد الكاروتين بكميات لا بأس بها في زيت النخيل غير

المكرر، وتقل هذه النسبة في زيت بذرة الكتان واللفت، وتنعدم هذه النسبة في زيوت بذور الليمون والسمسم وجوز الهند.

ويحتوي زيت الزيتون البكر على فيتامين A- وأشباه الكاروتينات بكميات تعتمد على المنطقة المزروع بها الزيتون، وأحياناً يكون الزيت غنياً بفيتامين A- بحيث يمنع ظهور أعراض النقص في هذا الفيتامين.

أما فيتامين D- فيوجد في دهون الحيوانات فقط وخاصة زيوت أكباد السمك، فزيت سمك القد يحتوي على ١٠٠ وحدة دولية/غم، وقد تكون زيوت أكباد الأسماك الأخرى أغنى بهذا الفيتامين فمثلاً زيت كبد سمك التونا يحتوي على ٤٠٠٠٠ وحدة دولية/غم، أما زيت كبد سمك السيف (Sword-Fish) فيحتوي على ١٠٠٠٠ وحدة دولية/غم، وتحتوي بعض الدهون الحيوانية على كميات قليلة، عدا البيض والزبدة، وتخلو الزيوت النباتية من فيتامين D-.

وتحتوي الدهون المعدة للاستهلاك البشري على فيتامين (E) ألفا – توكوفيرول وهو على درجة عالية من الأهمية بسبب خواصه المانعة للتأكسد.

أما الدهون الحيوانية فتحتوي على كميات قليلة من فيتامين E- (أقل من ٥ ملغم/١٠٠غم، عدا البيض الذي يحتوي على ١٣ ملغم لكل ١٠٠غم)، أما الزيوت النباتية فتعتبر من المصادر الجيدة لهذا الفيتامين على الرغم من تغير محتواه في نفس الزيت ولكن من أماكن متفرقة.

وقد تم التعرف على ثمانية من التوكوفيرولات المختلفة والتي تعتبر أكثر انتشاراً هي: ألفا، بيتا، جاما، دلتا، وتقل درجة نشاطها كفيتامينات من ألفا حتى تصبح ضعيفة في دلتا، وعلى النقيض فنشاطها كمانعات تأكسد تكون الصورة

دلتا بالقمة ثم تقل من خلال جاما وبيتا وأخيراً ألفا، وهذا يفسر سرعة وسهولة تزنخ الدهون الحيوانية.

إن الزيوت الأغنى بالتوكوفيرولات هي تلك المستخلصة من الحبوب ومن أغناها زيوت الصويا، القطن، عباد الشمس، بذور الشاي، تليها الأقل غنى زيوت: الفول السوداني، السمسم والنخيل، وسبب هذه الفروق في كمية التوكوفيرولات هو المحتوى الكبير من الأحماض الدهنية غير المشبعة عديدة الأواصر المزدوجة، ولهذا السبب تختلف هذه الزيوت في درجات مقاومتها للتأكسد (أو التزنخ)، وبالتالي كبر أو صغر الحاجة لحمايتها من التأكسد، وتوجد التوكوفيرولات في حالة زيوت الحبوب والبذور على صور مختلفة وبكميات متنوعة بينما توجد في زيت الزيتون على صورة واحدة هي صورة ألفا، ومتوسط المحتوى في زيت الزيتون الطازج البكر يتراوح ما بين ١٠٠-٢٠٠ ملغم/كغم زيت، وتؤثر حالة حفظ ثمار الزيتون الذي يستخلص منه الزيت على محتوى التوكوفيرولات في المنتج المكرر.

ومن الأهمية البيولوجية وجوب وجود التوكوفيرولات فقد ثبت بأن نسبة التوكوفيرولات إلى الأحماض الدهنية عديدة الأواصر المزدوجة يجب أن تكون دائماً أعلى من ٠,٧٩ ومن الأهمية الحيوية في تغذية الإنسان المحافظة على هذه النسبة، فالغذاء الحاوي على زيوت غنية بالأحماض الدهنية عديدة الأواصر المزدوجة يؤدي إلى ارتخاء بعض أجهزة الجسم وظهور أعراض نقص فيتامين E- ويمكن القضاء على هذا التأثير عن طريق تناول الكميات المناسبة من ألفا - توكوفيرول.

جدول بمتوسط قيم ألفا - توكوفيرول إلى الأحماض الدهنية عديدة الأواصر المزدوجة (PUFA) في زيوت ستة بذور:

اسم الزيت	ألفا – توكوفيرول (ملغم/كغم زيت)	مجموع الأحماض الدهنية عديدة الأواصر المزدوجة	E PUFA
الصويا	١٧٥	٥٧	٠,٣٠
الفول السوداني	١٠٠	٢٠	٠,٥٠
القطن	٣٠٠	٤٠	٠,٧٥
عباد الشمس	٢٥٠	٥٧	٠,٤٠
الذرة	٢٠٠	٤٠	٠,٥٠
اللفت (الكولزا)	١٧٥	١٧	١,٠٠
زيت الزيتون البكر	١٥٠	٨	١,٨٧

إن الغذاء الغني بالأحماض الدهنية عديدة الأواصر المزدوجة يتطلب تناول كميات إضافية من فيتامين E– (ألفا – توكوفيرول) سواء عند الإنسان أو الحيوان، لأن الطعام الغني بالأحماض الدهنية عديدة الأواصر المزدوجة وبه نقص من فيتامين E – يعجل بشكل ملحوظ بالتنخر الحاد في الكبد، كما يؤدي إلى تلف الدماغ، وكذلك يعتمد ترسيب حامض اللينولييك في الخلايا الحمراء على توفر فيتامين E –.

وهناك علاقات ذات أهمية بين فيتامين E– والمحتوى اللبيدي للغذاء وهذه العلاقات تنتج من الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية عديدة الأواصر المزدوجة والتي تسبب نقص فيتامين E– المانع للتأكسد، والذي تتضمن أعراضه ما يلي:

١ – العقم.

٢ –قلة مقاومة الكريات الحمراء للتحلل الدموي التأكسدي.

٣ –الأنيميا وتحبيب وتخشن الخلايا.

٤ –تلف العضلات.

٥- اضطراب الجهاز العصبي المركزي وتلف الدماغ.

٦- التنخر الكبدي.

٧- تهيئة الجسم للإصابة بالأمراض.

٨- الأكسدة الذاتية وتلون الأنسجة الدهنية البنية وتلف فيتامين A-.

٩- فقدان الصبغة في قواطع الأسنان عند القوارض.

١٠- التفسخ الكلي، والتفسخ الذاتي السريع للجثة بعد الوفاة.

ويحدث أثناء عمليات تكرير الزيت الكثيرة تلف تام للتوكوفيرولات اللواتي على صورة بيتا، جاما، ودلتا، بينما لا يحدث أي تلف للصورة ألفا.

هـ- الصبغات الملونة:

وهي الكاروتين والكاروتينيدات وهذه الصبغات مسؤولة عن اللون الأصفر المحمر للكثير من الدهون والزيوت النباتية.

ويتميز زيت الزيتون بوجود صبغة الكلوروفيل فيه وهي الصبغة المميزة التي تعطيه لونه الأخضر وتختلف كمية هذه الصبغة طبقاً لعوامل بيولوجية وتكنولوجية تحفز الأيض، كما تحفز نمو الخلايا، وتثير تكوين الهيموغلوبين كما تعجل من عمليات الشفاء عند المرضى.

و- مانعات التأكسد:

للدهون والزيوت الميل للتزنخ وذلك بعد تكوينها الهيدروبيروكسيدات نتيجة لتثبيت جزيئات الأوكسجين عند موقع ألفا من الآصرة المزدوجة (مجموعة CH_2) إذا ما حدث التأكسد وعند درجات الحرارة العادية.

فالهيدروبيروكسيدات هي مركبات غير مستقرة سرعان ما تتحلل إلى الكيتونات والالدهيدات، وكلما كان الدهن أو الزيت محتوياً على أحماض دهنية عديدة الأواصر المزدوجة كلما كانت سرعة تزنخه أكبر.

وتحتوي الزيوت النباتية على مواد مانعة للتأكسد مثل التوكوفيرولات، الفوسفاتيدات، الكاروتينات، فتوجد مادة السيسامول بكميات معقولة في زيت اللفت والسمسم، ومادة الجوسيبول الذي يوجد في زيت القطن، وتعتبر الجوسيبول مادة سامة فقد ثبت بالتجارب إن إعطائه للحيوانات يسبب لها فقدان الشهية، تورم المفاصل وأخيراً العمى.

أما صبغة الكلوروفيل التي كانت تقوم بعملية الأكسدة في الضوء فإنها تصبح مادة مساعدة لمنع التأكسد مع مانعات التأكسد وخاصة في الظلام.

ز- العناصر الحيوية:

يحتوي كل ١٠٠غم من الزبدة على ٢٤ملغم فوسفور، ١٥ملغم كالسيوم، ١٦ملغم حديد، ويحتوي زيت الزيتون على ٠,٠٨ملغم حديد، ٦ملغم منغنيز وآثار من الكالسيوم.

ويوجد الخارصين في زيت كبد سمك القد، وزيت بذرة القطن، والفول السوداني، كما يوجد النحاس في زيت كبد سمك القد، والزبدة وكذلك المنغنيز يوجد بتراكيز عالية في زيت بذرة الكتان.

خواص اللبيدات المتعادلة:

الخواص الفيزيائية:

١- **عديمة اللون والطعم والرائحة:** وبالأخص الدهون والزيوت الطازجة ويرجع وجود أي لون أو طعم أو رائحة إلى وجود مواد أخرى متصلة بالدهن أو الزيت، فمثلاً اللون الأخضر في زيت الزيتون سببه صبغة الكلوروفيل.

٢- **الوزن النوعي (الكثافة النسبية):** جميع الدهون والزيوت لها كثافة نسبية أقل من الواحد الصحيح لذلك فهي أخف من الماء.

٣- **الذوبان:** لا تذوب الزيوت أو الدهون في الماء ولكنها تذوب في مذيبات الدهون قليلة القطبية مثل: الأيثر، الكلوروفورم، البنزين، الكازولين.

٤- **درجة الانصهار:** ليس للزيوت أو الدهون درجات انصهار محددة أو درجات تجمد محددة كونها خليط معقد من الكليسريدات الثلاثية ولكل منها درجة انصهاره الخاصة.

الخواص الكيميائية:

١- التحلل الحامضي:

تتحلل الدهون أو الزيوت بفعل بخار الماء داخل الأفران في درجات حرارة تبلغ ٢٢٠ْم وضغط مقداره ١٣-١٧ ضغط جوي، وبوجود عامل محفز مثل أوكسيد الكالسيوم.

٢- التحلل القاعدي:

تتحلل الدهون أو الزيوت في الأوساط القاعدية مثل هيدروكسيدات الفلزات القلوية (KOH, NaOH) وينتج الملح الصوديومي أو البوتاسيومي للحامض الدهني والكليسرول.

وتستعمل هذه العملية كثيراً في الصناعة لإنتاج الصابون.

٣- التحلل الإنزيمي:

تتحلل الكليسريدات الثلاثية بفعل إنزيمات الليبيزات الموجودة في الأنسجة النباتية والحيوانية وينتج عن ذلك الكليسريدات الثنائية التي تتحلل إلى الكليسريدات الأحادية.

٤- تأثير الحرارة:

لا تتأثر الدهون المتعادلة عند تسخينها بمعزل عن الهواء الجوي والأوكسجين لدرجة حرارة تتراوح ما بين (٢٠٠-٢٥٠ْم)، ولكن الزيوت الحاوية على أحماض عديدة الأواصر المزدوجة تتبلمر وتزداد لزوجتها،

وتستعمل هذه الطريقة صناعياً في تحضير الأصباغ أو المواد المانعة للمطر، وتسمى هذه العملية التجسيم.

٥- الهدرجة:

تصلب الزيت: تحتوي الدهون والزيوت على نسب مختلفة من الأحماض الدهنية غير المشبعة مما يقلل من درجة انصهارها، وتؤدي هدرجة بعض الأواصر المزدوجة في بعض أنواع الزيوت إلى تصلبها (السمن الصناعي).

وتغير الهدرجة من الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت حيث أنها:

- تقلل من سرعة تزنخ الزيت.
- يفقد الدهن المهدرج الأحماض الدهنية الأساسية.
- يفقد الدهن المهدرج الفيتامينات الذائبة في الدهون كفيتامين: A, D, E, K

٦- التزنخ:

بسبب حدوث تفاعلات في الدهون ينتج عنها أحماض قصيرة السلسلة وألديهايدات وكيتونات متطايرة ذات رائحة كريهة، تكتسب الدهون هذه الرائحة ويتغير طعمها.

فعندما تتعرض الدهون والزيوت للهواء الجوي تحث تغيرات بسيطة خلال فترة زمنية تختلف باختلاف أنواع الزيوت أو الدهون، ويعتمد ذلك على نوع وكمية عدم التشبع ومحتوى الدهن أو الزيت من مانعات التأكسد الطبيعية، التي تستنزف قدرتها بمرور الزمن ويبدأ تسارع معدل تأكسد الأحماض غير المشبعة مسبباً التزنخ.

الستيرويدات:

هي مجموعة من المركبات المتشابهة في التركيب البنائي، تنتشر بشكل كبير في الخلايا الحية وتشمل الأقسام التالية:

١ - السترولات:

ومنها: الكوليستيرول، والأرجوستيرول.

وهي كحولات معقدة موجودة في العديد من الزيوت والدهون النباتية والحيوانية بصورة حرة أو بشكل أسترات لأحماض دهنية عالية.

وتنتشر الأسترولات في الطبيعة بشكل كبير وتعتبر من المكونات الأساسية لجميع الخلايا الحية باستثناء البكتيريا.

٢ - أحماض الصفراء:

ومنها: حامض الكويك، الذي يعمل على تنشيط إنزيم الليبيز المساعد في هضم الدهون، ووجد في عصارة الصفراء والأمعاء.

٣ - فيتامين D:

وهو ضروري في تكوين العظام ونموها وصلابتها، كما يتحكم في أيض الكالسيوم والفسفور.

٤ - بعض الهرمونات الجنسية:

مثل هرمون التستوستيرون الذي تفرزه الخصية.

٥ - بعض هرمونات قشرة الكظر:

مثل: هرمون الدوستيرون الذي يعمل على تنظيم معدل الماء والأملاح في الجسم.

٦ - مسممات القلب:

مثل: الديجتالين (نباتي)، وهذه المسممات إذا كانت نسبتها قليلة فإنها تنشط عمل القلب، أما إذا كانت جرعاتها كبيرة فإنها تسبب توقف القلب.

٧ - السابونينات:

ومنها: الديجيتونين الموجود في بذور نبات الديجيتالس بكثرة.

البروتينات:

وهي أكثر الجزيئات شيوعاً في الكائن الحي بعد الماء، وهي أعقد المركبات العضوية الموجودة في الخلية، وإحدى المكونات الأساسية للأغشية الخلوية والخلايا العضلية وأربطة المفاصل والأنسجة الضامة، إن جميع الإنزيمات ومعظم الهرمونات هي عبارة عن مركبات بروتينية، كما إنها مكون أساسي من مكونات الكروموسومات.

وتحتوي جميع البروتينات على أربع عناصر أساسية هي :

الكربون (C)، الهيدروجين (H)، الأوكسجين (O) والنيتروجين (N).

وبعضها تحتوي زيادة على ذلك عناصر الكبريت والفسفور والحديد وعناصر أخرى مثل الهالوجينات.

وتأتي أهمية البروتينات من دورها الحيوي في الجسم، فهي تشكل نصف وزن الجسم الجاف، وترتبط بمعظم نشاطاته، إذ إنها تتواجد في الجلد والشعر وتؤمن له الحماية، كما توجد في العضلات للحركة، وفي العظام وفي الدم والأعصاب والأوتار وتساعده على الحركة والنقل، ولها دور مهم في تحفيز التفاعلات التي تزود الجسم بالطاقة ومواد النمو وتجديد الأنسجة وتوليد المناعة والمقاومة عند التعرض للإصابة ببعض الأمراض، كما توجد في العصارات الهضمية، والإنزيمات والهرمونات.

وتنقسم البروتينات بناءاً على الهيئة التركيبية إلى قسمين هما:

١ – البروتينات الليفية:

تظهر هذه البروتينات على شكل ألياف قوية عديمة الذوبان في الماء، ومن أمثلتها الكيراتين (بروتين الشعر)، وبروتين الأظافر والقرون والريش، والكولاجين.

٢ – البروتينات الحبيبية أو الكروية:

وهذا النوع من البروتينات يكون ذو شكل حبيبي أو كروي يتكون من سلاسل ببتيدية متعددة ملتفة حول بعضها البعض، وأغلب هذه البروتينات يذوب في الماء.

إن معظم الإنزيمات هي عبارة عن بروتينات كروية.

أما من الناحية الوظيفية فيمكن تصنف البروتينات إلى الأنواع التالية:

١ – بروتينات تركيبية:

وهي البروتينات التي تدخل في تركيب الخلايا أو الكائن الحي بشكل عام، ومن أمثلتها البروتينات الليفية، مثل الكولاجين في الغضاريف، أو بروتينات الشعر والأظافر.

٢ – بروتينات أيضية:

هذه البروتينات هي المسؤولة عن عمليات الأيض الخلوي بنوعيه البنائي أو الانتقاضي، مثل الإنزيمات التي تعمل على تحفيز التفاعلات خلال العمليات الأيضية.

٣ – بروتينات تنظيمية:

تقوم هذه البروتينات بتنظيم جميع العمليات الخلوية التي تحدث داخل الخلية، ومن أمثلة ذلك ما يقوم بتنظيم عملية الضغط الاسموزي، أو تنظيم عمل الجينات، ومن أوضح الأمثلة في هذا المجال الهرمونات المسؤولة عن تنظيم الوظائف الخلوية مثل هرمون الأنسولين الذي ينظم تركيز السكر في الدم.

٤ – بروتينات النقل:

وهي المسؤولة عن نقل المواد من والى الخلية، ومنها البروتينات التي تقوم بنقل المواد عبر غشاء الخلية مثل مضخة الصوديوم والبوتاسيوم، وهناك بروتينات تقوم بنقل بعض العناصر من مكان إلى آخر في جسم الكائن الحي مثل

بروتين الهيموغلوبين المسؤول عن نقل الأوكسجين وتحرير ثاني أوكسيد الكربون في الخلايا.

٥ – بروتينات التخزين:

هذه البروتينات تساهم في عملية تخزين بعض المركبات، مثل بروتين الفرتين المسؤول عن خزن الحديد في الطحال، وبروتين الكازين الذي يعمل على خزن الحديد في الحليب.

٦ – بروتينات الانقباض:

تعرف هذه المجموعة ببروتينات العضلات، مثل بروتين الآكتين والميوسين اللذان يعملان على انقباض العضلات.

٧ – بروتينات دفاعية:

وهي المسؤولة عن مهاجمة الأجسام الغريبة التي تدخل الجسم أو الخلية، ومن أمثلتها البروتينات المناعية مثل الأجسام المضادة.

٨ – بروتينات التعرف:

تقوم هذه البروتينات بالتعرف على المواد المرغوبة أو غير المرغوبة التي تحيط بالخلايا، وتعرف بمولدات المضادات، وعادة ما توجد على سطح الأغشية الخلوية.

وتتكون البروتينات من جزيئات كبيرة يتكون كل منها من وحدات متكررة هي:

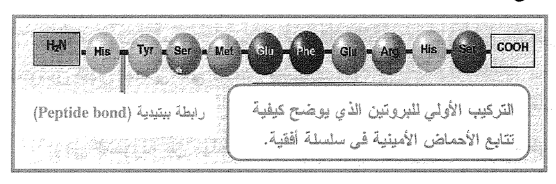
الأحماض الأمينية:

وهي الوحدات البنائية للبروتينات، وهي عبارة عن أحماض كاربوكسيلية حلت فيها مجموعة أمين أو أكثر محل ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكاربوكسيل.

تعطي مجموعة الكاربوكسيل خواصاً حامضية للحامض العضوي،

وتعطي مجموعة الأمين خواصاً قاعدية للحامض، وتتحد الأحماض الأمينية مع بعضها البعض بالآصرة الببتيدية، بعد فقدان جزيئة ماء لكل نقطة التحام، وتنشأ الجزيئات العملاقة للبروتينات من التحام أعداد كبيرة من وحدات بنائية متغيرة هي الحوامض الأمينية، حيث ترتبط هذه الوحدات بأصرة الأمايد (أو الببتيد).

وترتبط مجموعة الكاربوكسيل في أحد الأحماض الأمينية مع مجموعة الأمين في الحامض الأميني الذي يليه مع فقدان جزيء واحد من الماء نتيجة لهذا التفاعل.



التركيب الأولي للبروتين الذي يوضح كيفية تتابع الأحماض الأمينية فى سلسلة أفقية.

وتنشأ من الالتحام المتكرر والمتنوع والانتقائي ستة وعشرين حامض أميني يختلف الواحد عن الآخر باختلاف المجموعة R.

وينبع هذا الاختلاف من تفاصيل بناء المجموعة (R) فقد تحتوي المجموعة (R) على مجموعة كاربوكسيلية أخرى، ويسمى هذا النوع باسم الأحماض الأمينية الحامضية، أو قد تحتوي المجموعة (R) على مجموعة جوانيدو أو مجموعة أميدازول، ويسمى هذا النوع باسم الأحماض الأمينية القاعدية.

الصيغة العامة للحامض الأميني:

$$H-\overset{\diagup COOH}{\underset{\diagdown NHz}{C}}-R$$

ينتج عن ارتباط عدد من الأحماض الأمينية مع بعضها البعض جزيئاً

كبيراً يسمى متعدد الببتيدات، وكل نوع من البروتينات له عدد معين وترتيب معين ونوع (أو أنواع) معينة من الأحماض الأمينية، وهذه الأحماض تتحد مع بعضها البعض مع تغير عدد وترتيب هذه الأحماض معطية بذلك العدد اللانهائي من البروتينات في الكائن الحي.

تصنيف الأحماض الأمينية:

تصنف الأحماض الأمينية حسب مجموعات الأمين ومجموعات الكربوكسيل ومجموعة الألكيل إلى:

١- الأحماض الأمينية الأليفاتية:

أ- الأحماض الأمينية المتعادلة.

ب- الأحماض الأمينية الحامضية.

ج- الأحماض الأمينية القاعدية.

٢- الأحماض الأمينية الأروماتية.

٣- الأحماض الأمينية التي تحتوي على الكبريت.

خواص الأحماض الأمينية:

أولاً-الخواص الفيزيائية:

١- مركبات صلبة متبلورة ذات لون أبيض.

٢- درجة انصهارها عالية (أعلى من ٢٠٠ْم).

٣- تذوب بدرجات متفاوتة في الماء والمذيبات القطبية، ولا تذوب في المذيبات غير القطبية كالإيثر والإيثر البترولي والبنزين.

٤- تكون الملح الداخلي أو الأيون ثنائي القطب: ينشأ من انتقال بروتون من مجموعة الكاربوكسيل الحامضية إلى مجموعة الأمين القاعدية، وهذا الملح له تركيب أيوني يعرف بالأيون الهجين أو نائي القطب، وحسب

نظرية برونستد لوري للحوامض والقواعد، فإن المجموعة الحامضية لهذا الملح هي ($-NH_3^+$)، والمجموعة القاعدية هي ($-COO^-$).

٥- نقطة التعادل الكهربائي: إن الأيون ثنائي القطب لأي حامض أميني هو أيون متردد، أي له القدرة على فقدان أو اكتساب البروتونات، فعندما يضاف محلول قلوي (NaOH) إلى محلول الحامض الأميني المائي، فإن القاعدة الأقوى (OH^-) تزيل البروتون من أيون الأمونيوم، وتترك الأمين ذي القاعدة الضعيفة كما في المعادلة التالية:

$$H_3N^+ \text{-}\underset{\displaystyle R}{CH}\text{-}COO^- + OH^- \rightleftharpoons H_2N\text{-}\underset{\displaystyle R}{CH}\text{-}COO^- + H_2O$$

حامض ضعيف قاعدة ضعيفة قاعدة قوية حامض قوي

وإذا أضيف حامض معدني مثل (HCl) إلى محلول الحامض الأميني المائي فالحامض الأقوى (H_3O^+) يعطي بروتوناً إلى أيون المجموعة الكاربوكسيلية ويحولها إلى حامض كاربوكسيلي ضعيف كما في المعادلة التالية:

$$N_3H^+ \text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3N^+ \text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH + H_2O$$

قاعدة ضعيفة حامض ضعيف حامض قوي قاعدة قوية

ولكل حامض أميني رقم هيدروجيني محدد يكون للحامض الأميني فيه محصلة للشحنة تساوي صفر، وتعرف هذه القيمة للرقم الهيدروجيني (PH) بأنها نقطة التعادل الكهربائي، وفي هذه النقطة يسلك المحلول سلوك المحلول غير الأيوني.

ثانياً-الخواص الكيميائية:

تقسم التفاعلات الأمينية إلى:

١- تفاعلات مجموعة الأمين:

وأهمها:

أ- تكوين الأملاح:

ينتج عن تفاعل الأحماض الأمينية مع الأحماض المعدنية أملاح، وتكون المحاليل المائية لهذه الأملاح حامضية بسبب تعادل قاعدية مجموعة الأمين فتظهر صفات مجموعة الكاربوكسيل الحامضية.

ب- تفاعلات الألكيل:

يمكن للمجموعة الأمينية أن تتفاعل مع هاليدات الألكيل.

٢- تفاعلات مجموعة الكاربوكسيل:

أ- تكوين الأملاح:

عند إضافة القلويات إلى الأحماض الأمينية فإنها تتفاعل مكونة ملحاً وماء.

ب- الأسترة:

تتفاعل الأحماض الأمينية مع الكحولات مكونة أستر الحامض الأميني والماء.

ج- الاختزال:

عند استخدام هيدريد الألمنيوم والليثيوم ($LiAlH_4$) مع الأحماض الأمينية فإنها تختزل إلى الكحولات الأمينية.

٣- تفاعلات مجموعة الأمين والكاربوكسيل معاً:

أ- تتفاعل الأحماض الأمينية مع النِنهيدرين بوجود الحرارة فينتج عنه متراكب أزرق اللون.

ب-تكوين ثنائي الأميد الداخلي.

٤- تفاعلات مجموعة الألكيل أو الجذر(R):

وتعرف أيضاً باختبارات البروتينات:

أ- تفاعل ميللون:

عند تسخين البروتين مع كاشف ميللون (يحضر بإذابة الزئبق في حامض

النتريك المركز)، يتكون راسب أبيض اللون أول الأمر ثم يتحول إلى اللون الأحمر، وتكون نتيجة الاختبار موجبة إذا احتوت البروتينات على الأحماض الأمينية.

ب- تفاعل فولين:

تتفاعل الأحماض الأمينية مع كاشف فولين معطية لوناً أحمراً، ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن وجود البروتينات وتقدير كميتها.

ج-اختبار روزنهايم:

تتفاعل البروتينات مع كلوريد الحديد بوجود الفورمالديهايد وحامض الكبريتيك، وينتج من هذا التفاعل تكوين حلقة أرجوانية.

الببتيدات:

يحدث التحام بين مجموعة كاربوكسيل لأحد الأحماض الأمينية، ومجموعة أمين للحامض الأميني الآخر، ويفقد جزيء ماء لكل نقطة التحام ويسمى ناتج الالتحام ببتيد، وتسمى الآصرة بين الحامضين الأمينيين الملتحمين (- CO -NH -) آصرة الببتيد أو الأميد.

فالببتيد هو ناتج التحام حامضين أمينيين أو أكثر وذلك بارتباط مجموعة الكاربوكسيل في أحد الأحماض الأمينية مع مجموعة الأمين في الحامض الأميني الذي يليه مع فقدان جزيء واحد من الماء نتيجة لهذا التفاعل.

ويسمى المركب الناتج من التحام حامضين أمينيين الببتيد الثنائي، والمركب الناتج من ثلاثة أحماض أمينية الببتيد الثلاثي، والناتج من أربعة أحماض أمينية الببتيد الرباعي، أما إذا زاد عدد الأحماض الأمينية المتحد عند عشرة فيسمى عندئذ الببتيد المتعدد.

خواص الببتيدات:

١- تذوب في الماء والمحاليل الملحية.

٢- لا تتكتل بالحرارة.

٣-تتكون من حامضين فأكثر من الأحماض الأمينية.

تصنيف البروتينات:

تقسم البروتينات إلى:

أولاً: البروتينات البسيطة:

وهي البروتينات التي تعطي عند تحللها أحماضاً أمينية فقط، وتقسم إلى:

١- الألبيومين:

وهو بروتين بسيط، يذوب في الماء ويتخثر بالحرارة، ويترسب بواسطة محلول كبريتات الأمونيوم المشبع ($(NH_4)_2SO_4$) ومنها: زلال البيض، زلال الدم، وزلال الحليب.

٢- الغلوبيولين:

وهو بروتين بسيط، قليل الذوبان في الماء، ويذوب في محاليل الأملاح المتعادلة مثل (كلوريد الصوديوم)، يتخثر بالحرارة، ويترسب بواسطة محلول كبريتات الأمونيوم نصف المشبع، ومنها: غلوبيولين مصل الدم، غلوبيولين البيض (المح).

٣- الغلوتلين:

هو بروتين بسيط، لا يذوب في المذيبات المتعادلة، ويذوب في محاليل الأحماض والقلويات، يتخثر بالحرارة ويوجد في الأنسجة النباتية.

٤- البرولامين:

هو بروتين نباتي بسيط غني بحامض الكلوتاميك، لا يذوب في الماء النقي أو الكحول النقي أو المذيبات المتعادلة، ويذوب في المحاليل المكونة من ٦٠-٧٠% كحول، ومنها: الجيلادين (من القمح) والزين (من الذرة).

٥- البروتامين:

هو عبارة عن ببتيد قاعدي قوي أبسط من أنواع البروتينات الأخر، يذوب

في الماء، وفي هيدروكسيد الأمونيوم، ويتفاعل مع الحوامض مكوناً أملاحاً ثابتة، ولهذا البروتين دوراً مهماً في انتقال الصفات الوراثية من خلية إلى أخرى، كذلك يلعب دوراً مهماً في تنظيم بعض التفاعلات الحيوية، ومنها: السلمين (من سمك السلمون).

٦- الهستون:

هو بروتين بسيط، ويعتبر من البروتينات القاعدية لاحتوائه على مقدار عالي من اللايسين، والأرجنين، والهستدين، يذوب في الماء ولا يذوب في محاليل الأمونيوم، يتخثر بالحرارة، ويوجد في نوى الخلايا (DNA) وفي الغدة الدرقية، ويلعب هذا البروتين دوراً مهماً في انتقال الصفات الوراثية من خلية إلى أخرى وكذلك في تنظيم بعض التفاعلات الحيوية.

٧- سكلروبروتين:

هو بروتين بسيط، لا يذوب في الماء أو المذيبات المتعادلة، ولا يمكن إذابته دون حدوث تغيراً كيميائياً له، وهو مقاوم لفعل المواد الكيميائية، لذلك لا يهضم هذا النوع من البروتينات مطلقاً، ويعتبر أساس المكونات العضوية للهيكل العظمي الحيواني، ومنها: الكيرانين (في الصوف والشعر والريش والقرون).

بعض البروتينات البسيطة:

١- الميوسين:

يعتبر من البروتينات المهمة، ويوجد في العضلات.

٢- الفايبرينوجين:

يوجد في الدم، يتخثر بتأثير بعض الإنزيمات ويتحول إلى هيئة شبكة خيطية تدعى الفايبرين لا تذوب.

٣- الكيرانين:

وهو البروتين المكون للشعر والصوف والأظافر والقرون وغيرها.

٤- الفبروين:

هو المكون الأساسي للجزء غير الذائب من الحرير.

ثانياً: البروتينات المركبة:

وهي البروتينات التي تعطي عند تحللها أحماضاً أمينية ومركبات عضوية أو غير عضوية، وتدعى هذه المجموعات بمجموعات الإضافة أو المجموعات الترقيعية، وتقسم إلى:

١- النيوكلوبروتين:

يحتوي هذا المركب على جزيء أو أكثر من البروتينات المتحدة مع الأحماض النووية: DNA,RNA، ويوجد هذا المركب في أنوية الخلايا.

٢- الجليكوبروتين:

هو مركب يحتوي على البروتين المتحد مع مادة أو مواد حاوية على كربوهيدرات، ومنها الميوسين.

٣- الفسفوبروتين:

هو البروتين الذي يكون فيه حامض الفسفوريك هو المجموعة الإضافية، ومنها: الكازيين (بروتين الحليب) والفيتالين (صفار البيض).

٤- الكروموبروتين:

هو بروتين مرتبط بصبغات ملونة، ومنها: الهيموغلوبين والكلوروفيل.

٥- الليبوبروتين:

هو بروتين يرتبط جزيء البروتين فيه مه ليبيد، ويوجد في المصل والأنسجة الدماغية والبيض.

ثالثاً: البروتينات المشتقة:

وهي البروتينات التي تنتج من تحلل أو تخيب البروتينات البسيطة أو المركبة، وتقسم إلى:

١- مشتقات بروتينية أولية:

تنتج من تغير في تركيب البروتين دون أن يتحلل، وتشمل:

أ- **ميتابروتين:** ينتج عن تخريب البروتين بالحوامض والقواعد، ومنها: الجيلاتين.

ب- **بروتينات متخثرة:** تنتج من تخريب البروتينات بالحرارة، ومنها: تخثر زلال البيض.

٢- مشتقات بروتينية ثانوية:

تنتج عن تحلل البروتين، وتشمل:

أ- البروتوزات.

ب- الببتونات.

ج- الببتيدات.

د- الأحماض الأمينية.

الخواص العامة للبروتينات:

١-هي عبارة عن جزيئات وزنها الجزيئي كبير.

٢-تكون محاليل غروية.

٣-غير قادرة على النفوذ من الأغشية شبه المنفذة بسبب كبر حجم جزيئاتها.

٤-هي مواد إمفوتيرية: تكون شحنة البروتين موجبة في الوسط الحامضي، لذلك تتجه إلى القطب السالب أثناء التحليل الكهربائي، وتكون شحنة البروتين سالبة في الوسط القاعدي فتتجه نحو القطب الموجب، وفي درجة حامضية معينة (PH) يحمل البروتين عدداً متساوٍ من الشحنات السالبة والموجبة، فيكون البروتين في هذه الحالة ثنائي القطب (أيون هجين)، وعند هذه الدرجة لا يتحرك البروتين في المجال الكهربائي، فتكون قابليته الذوبانية في حدها الأدنى، لذلك فإن البروتين سيترسب.

٥- عملية المسخ (الدنترة): هي التغير في خواص البروتين الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية عن حالته الطبيعية بدون تكسر للأواصر الببتيدية. فالتركيب ذو الأبعاد الثلاثة للبروتين يختلف ويتغير نتيجة لإزالة بعض أو معظم الأواصر بفعل عوامل كيميائية أو طبيعية معينة.

وعندما يكون الاختلال ضعيفا ولمدة قصيرة فان البروتين يمكن أن يعود إلى شكله الطبيعي بزوال المؤثر.

أما إذا كان المؤثر قوياً وطويل المدى فانه يستحيل رجوع البروتين إلى شكله الطبيعي، ويقال عليه في هذه الحالة انه متخثر أو متجلط، والمثال على ذلك زلال البيض عند تعرضه لحرارة عالية.

والعوامل المسببة للمسخ (الدنترة) هي:

١- **عوامل طبيعية**: كالحرارة المرتفعة، الضغط العالي، الطرد المركزي، التعرض للأشعة (السينية، الأشعة فوق البنفسجية)، الضغط الميكانيكي.

٢- **عوامل كيميائية**: كالأحماض المعدنية، المذيبات العضوية القلويات.

نتائج المسخ أو الدنترة على خصائص البروتين:

١- نقص قابلية ذوبان البروتين.

٢- زيادة لزوجة البروتين.

٣- نقص معدل انتشار البروتين خلال جدران الخلايا.

٤- تفقد قابليتها على تكوين البلورات.

٥- تصبح البروتينات سهلة الهضم.

٦- يفقد البروتين مزاياه حسب نوعه، فإذا كان إنزيماً أو هرموناً فإنه يفقد نشاطه.

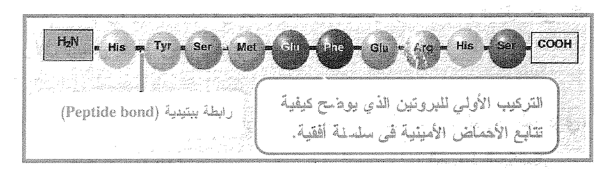
٧- تتكسر الأواصر الهيدروجينية والكبريتية التي تربط السلاسل الببتيدية مع بعضها.

مستويات التركيب في البروتينات:

تتكون البروتينات من ارتباط الأحماض الأمينية ببعضها البعض بأواصر ببتيدية، ويميز عدد هذه الأحماض وطريقة ترابطها بالسلسلة الببتيدية البروتينات المختلفة، وهناك أربع تراكيب للبروتينات هي:

أ- التركيب الأولي:

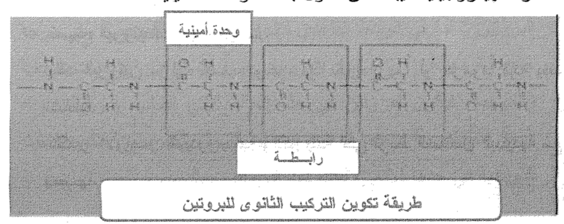
اتحاد الأحماض الأمينية مع بعضها البعض بواسطة الروابط الببتيدية لتكوين الجزيء الأفقي من متعدد الببتيدات.



التركيب الأولي للبروتين الذي يوضح كيفية تتابع الأحماض الأمينية في سلسلة أفقية.

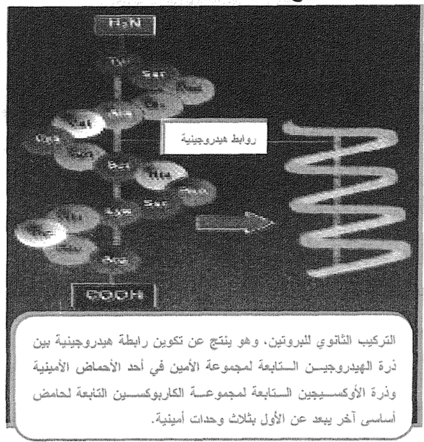
ب- التركيب الثانوي:

يكون للببتيدات ذات التركيب الأولى تركيباً ثانوياً، فالتركيب الثانوي هو شكل البروتين الناشئ عن أواصر هيدروجينية، وينتج هذا التركيب من ارتباط بين ذرة الهيدروجين التابعة لمجموعة الأمين في أحد الأحماض الأمينية وذرة الأوكسجين التابعة لمجموعة الكاربوكسيل التابعة لحامض أميني آخر بواسطة الآصرة الهيدروجينية. يبعد عن الأول بثلاث وحدات أمينية.



طريقة تكوين التركيب الثانوى للبروتين

وتكرار الأواصر الهيدروجينية بهذه الطريقة يعطى للجزيء شكلا حلزونياً، ويتخذ الشكل الحلزوني المظهر الليفي، مثل بروتين الكولاجين المكون للألياف البيضاء، هذا النوع من البروتينات غير قابلة للذوبان في الماء مثل بروتينات الشعر والأظافر، ويؤدي الشكل الحلزوني إلى إعطاء شكلاً ذو أبعاد ثلاثة: طول وعرض وارتفاع.



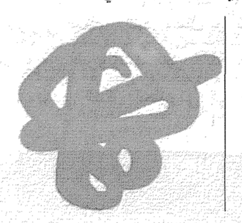
التركيب الثانوي للبروتين، وهو ينتج عن تكوين رابطة هيدروجينية بين ذرة الهيدروجين التابعة لمجموعة الأمين في أحد الأحماض الأمينية وذرة الأوكسيجين التابعة لمجموعة الكاربوكسين التابعة لحامض أساسي آخر يبعد عن الأول بثلاث وحدات أمينية.

ج- التركيب الثالثي:

يحدث للحلزون متعدد الببتيدات التفاف وانثناء حول نفسه عدة مرات في جميع الاتجاهات منتجاً بذلك جزيئاً بروتينياً ذو شكل حبيبي، قابل للذوبان في الماء مثل بروتينات الإنزيمات.

ويشبه جزيء البروتين في هذه الحالة خيطاً طويلاً ملفوفاً على هيئة كرة، والجزيء البروتيني الحبيبي له ثلاث مستويات من التركيب: التركيب

الأولى والتركيب الثانوي والتركيب الثالثي.



وهناك ثلاث أنواع رئيسية من الأواصر الكيميائية التي تؤدي إلى التركيب الثالثي للبروتين:

١- أواصر هيدروجينية: تعمل على ربط أجزاء بعيدة أو قريبة من جزيء متعدد الببتيدات.

٢ أواصر أيونية: بين مجموعة كاربوكسيل حرة في أحد طرفي متعدد الببتيدات ومجموعة أمين حرة في الطرف الآخر المتعدد الببتيدات.

٣ - أواصر ثنائي الكبريتيد: بين ذرتي الكبريت في حامضين أمينيين يبعدان عن بعضهما البعض بمسافة معينة.

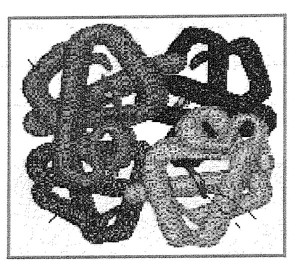
د- التركيب الرباعي:

اتحاد عدد معين من جزيئات متعدد الببتيدات المتشابهة أو المختلفة على هيئة حزمة.

والأواصر التي تعمل على ربط سلاسل متعدد الببتيدات مع بعضها البعض بهذه الطريقة هي نفس الأواصر الكيميائية التي سبق ذكرها.

ويتكون هرمون الأنسولين من سلسلتين مختلفتين من متعدد الببتيدات، يربطهما آصرتين من أواصر ثنائي الكبريتيد فيهما ٥١ حامضاً أمينياً.

أما الهيموغلوبين فيتكون من أربع سلاسل من متعدد الببتيدات.



وتمر كل سلسلة بالمستويات الثلاث الأولى في تركيبها وعندما تتحد يظهر التركيب الرباعى للبروتين.

ويحدث التركيب الرباعي نتيجة لوجود أواصر بين أكثر من سلسلة واحدة، ولهذه المستويات الأربعة من التراكيب دوراً كبيراً في تحديد الخواص التابعة للبروتين، واختلاف البروتينات في خواصها منشأه الاختلاف في هذه المستويات الأربع.

الأحماض النووية:

من المركبات الأساسية التي تدخل في تكوين الكائن الحي، وهي عبارة عن تكاثف بلمرات ذات كتل جزيئية عالية جداً، تتكون جزيئاتها من وحدات بسيطة نوعاً ما، تسمى نيوكليوتيدات، وسميت بالأحماض النووية لوجودها بكثرة في النواة، وتوجد في نواة الخلية ذات النواة الحقيقية أو في سايتوبلازم الخلية ذات النواة الأولية.

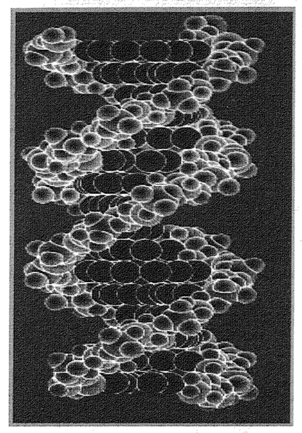
أنواع الأحماض النووية:

هناك نوعان من الأحماض النووية:

١- حامض الدي أوكسي رايبوز النووي (DNA):

يوجد في نواة الخلية حيث يكون مرتبطاً مع بروتينات من نوع خاص

تسمى الهستونات، ويعتبر من المكونات الأساسية للكروموسومات وهو يمثل المادة الوراثية لمعظم الكائنات الحية، والمادة الموجهة لعمليات انتقال الصفات الوراثية من الآباء للذرية، كما يوجد بكميات قليلة في الميتوكوندريا، ويسيطر تماماً على الخلية.



٢- الحامض الرايبوزي النووي (RNA):

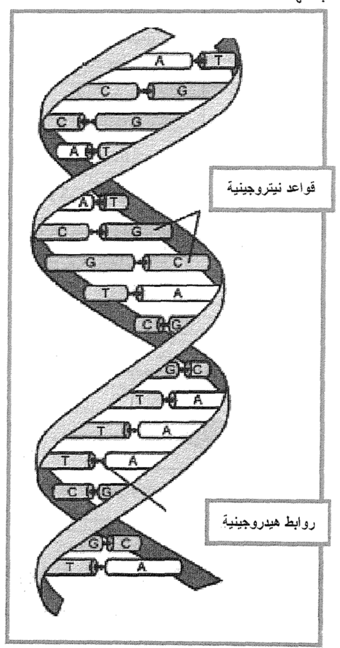
يوجد بشكل أساسي في السايتوبلازم وما يقارب ١٠% منه في النواة، وجزءاً قليلاً في الميتوكوندريا، مهمته اصطناع البروتينات، ويتحكم في عمليات الأيض (عمليات بناء وهدم وإخراج)، ويعتبر المادة الوراثية لبعض الفيروسات، ويوجد ثلاث أنواع من (RNA) وهي المرسال mRNA والناقل tRNA و الرايبوزومي rRNA، وجميعها تساعد (DNA) في القيام بوظيفته.

إن الوحدة التركيبية في الأحماض النووية هي: النيوكليوتيد.

وترتبط القواعد النتروجينية في كل سلسلة بواسطة أواصر هيدروجينية، ويتبع هذا الارتباط بين السلسلتين قاعدة خاصية الارتباط.

فيرتبط الثايمين (T) في أحد السلسلتين مع الأدنين (A) في السلسلة الأخرى.

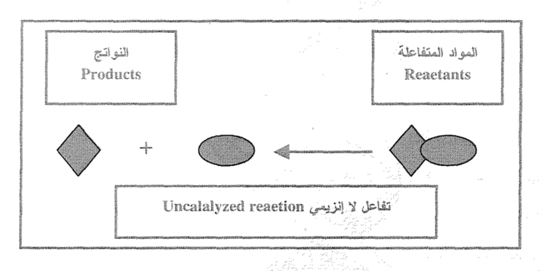
ويرتبط السايتوسين (C) مع الجوانين (G)، كما أن السلسلتين متعاكستين في اتجاههما.



جدول يوضح أهم الفروقات بين DNA و RNA:

موضوع المقارنة	DNA	RNA
وجوده	النواة	النواة والسايتوبلازم
الوظيفة	المادة الوراثية ومكون للكروموسومات	يساعد DNA في الوظيفة
أنواعه	ليس له أنواع	المرسال (mRNA)، الناقل (tRNA) والرايبوزومي (rRNA)
السكر الخماسي	سكر الدي أوكسي رايبوز	سكر الرايبوز
القواعد النيتروجينية	الأدينين – الثايمين الجوانين – السايتوسين	الأدينين – اليوراسيل الجوانين – السايتوسين
الشكل	حلزون ثنائي سلسلتين من متعدد النيوكليوتيدات	خيط واحد من متعدد النيوكليوتيدات

الفرق بين سكر الدي أوكسي رايبوزي والرايبوز هو أن الأول تفتقر فيه ذرة الكربون رقم ٢ إلى أوكسجين، ولذلك يسمى بمنزوع الأوكسجين حيث أن دي أوكسي تعني نزع الأوكسجين.



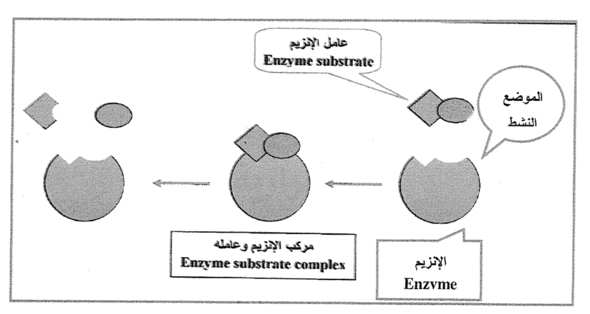
وبعض الفيروسات التي يمثل (DNA) فيها المادة الوراثية، يوجد بها (DNA) على هيئة خيط واحد فقط من متعدد النيوكليوتيدات، وبعض الفيروسات

التي يمثل (RNA) فيها المادة الوراثية ويوجد بها (RNA) على هيئة خيطين من متعدد النيوكليوتيدات تتشابك مع بعضها البعض على هيئة حلزون ثنائي.

الإنزيمات:

هي عوامل مساعدة بيولوجية في الكائنات الحية، تتكون من بروتينات معظمها من النوع الحبيبي وبعضها ليفي، ويمكن أن يكون بروتين أو (RNA).

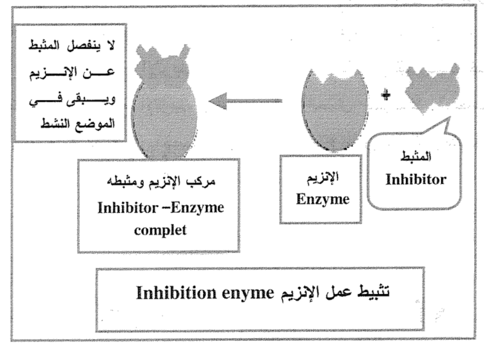
إن طبيعة سطح الإنزيمات يجعلها قابلة للتداخل مع الجزيئات المتفاعلة بحيث تثبت على سطح الإنزيم، ويسمى مكان اتصال الجزيئات المتفاعلة مع الإنزيم بالموضع النشط، ويتخصص الإنزيم في نوع معين من الجزيئات كمواد متفاعلة، وتسمى هذه الجزيئات "عامل الإنزيم".



تثبيط عمل الإنزيم:

- ارتباطه مع مادة مثبطة. (الشكل ٢٥)
- درجات الحرارة المرتفعة.
- التأثر بالمواد الحامضية والقاعدية وكلها عوامل تساعد على تغير الشكل العام للبروتينات.

- بعض الإنزيمات لا تعمل إلا في وجود جزئيات خاصة متحدة معها تسمى مرافق الإنزيم، وقد يكون المرافق الإنزيمي أحد الأيونات المعدنية البسيطة أو جزئيات عضوية معقدة، وفي جميع الأحوال هي مواد غير بروتينية.



الفصل السادس

الكيمياء الحرارية

الكيمياء الحرارية

علم الثرموداينمك:

هو العلم الذي يهتم بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتحولات الفيزيائية والكيميائية، ونستدل منه ما إذا كان التغير أو التفاعل يحصل تلقائياً في الطبيعة أم لا.

الكيمياء الحرارية:

هي فرع من فروع علم الثرموداينمك يهتم بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيمائية، حيث:

١- أن عملية تكسر أواصر المواد المتفاعلة تعني إبعاد ذرتين بينهما قوى تجاذب فهي تحتاج طاقة (امتصاص)، وبالعكس فإن عملية تكوين أواصر المواد الناتجة تعني تجاذب ذرتين لذلك تتحرر طاقة (انبعاث)، وأن كمية الطاقة الممتصة أو المنبعثة تختلف باختلاف الجزيئة.

$$H\text{-}H\text{-}Cl\text{-}Cl \longrightarrow 2H\text{-}Cl$$

٢- إن طاقة المواد الناتجة يمكن أن تكون أكبر أو أصغر من طاقة المواد المتفاعلة لذا نستنتج إن التغيرات الكيميائية تكون مصحوبة دائماً بتغيرات في الطاقة وأن التغير الكلي في الطاقة الناتج من تكسر أو تكوين الأواصر الكيميائية يعرف بطاقة التفاعل أو الانثالبي.

الانثالبي (الانثالبية H):

هي صفة ثرموديناميكية تمثل المحتوى الحراري للمادة حيث أن لكل مادة انثالبية خاصة مميزة لها، وتقاس الانثالبية بوحدة الجول أو الكيلو جول في حساباتنا.



التغير في الانثالبية ($H\Delta$):

هو التغير الحراري المصاحب للتفاعل ويمثل الفرق بين الانثالبية النهائية (للمواد الناتجة H_p) والانثالبية الأولية (للمواد المتفاعلة H_R)، أي أن:

$\Delta H=H_p-H_R$ أو $\Delta H=H_{II}-H_I$ أي أن:

التغير في الانثالبية ΔH= مجموع انثالبيات المواد الناتجة مجموع انثالبيات المواد المتفاعلة.

إن التغير في الانثالبية المصاحب للتفاعل الكيميائي يحسب عادة من قياس التغير في الحرارة الناتجة من حصول التفاعل الكيميائي عند إجراء ذلك التفاعل تحت الضغط الثابت $q_p = \Delta H$ حيث q_p = التغير في الحرارة تحت الضغط الثابت.

أنواع التفاعلات من حيث تغير الطاقة:

١- **التفاعلات الباعثة للحرارة:** وهي التفاعلات التي يصاحبها انبعاث حرارة والتي تكون فيها انثالبية النواتج أقل من انثالبية المتفاعلات فتكون قيمة ΔH سالبة.

٢- **التفاعلات الماصة للحرارة:** وهي التفاعلات التي يصاحبها امتصاص حرارة والتي تكون فيها انثالبية المتفاعلات أقل من انثالبية النواتج فتكون قيمة ΔH موجبة.

ملاحظات:

١- إن قيمة ΔH تعتمد على درجة الحرارة والضغط المسلط، وقد اتفق على أن تكون قياسات ΔH في الظروف القياسية وهي (ضغط جوي واحد ودرجة حرارة ٢٥°م أو ٢٩٨° مطلقة) وفي هذه الحالة يرمز للتغير الانثالبي (ΔH^0) حيث تعني العلامة (^{0}) إن الظروف قياسية وإذا كانت الظروف غير قياسية فتذكر درجة الحرارة ففي ١٠٠°م يصبح الرمز (ΔH٣٧٣).

٢- تُذكر أطوار المواد وصور العنصر إن وجدت مثل(gra.) للكرافيت و (dia.) للماس، وعند مضاعفة عدد مولات المعادلة يجب مضاعفة حرارة التفاعل (HΔ) وعند عكس المعادلة يجب عكس إشارة (Δ H) الخاصة بها وهكذا.

٣- إن الإجراء الرياضي الذي يتخذ على المعادلات الكيميائية (والذي يحقق مطلوب السؤال) يجب أن يتخذ على قيم (Δ H) أيضاً.

مثال:

احسب كمية الحرارة التي تصاحب تحول مول واحد من سائل الماء إلى بخار مستعيناً بما يلي:

$H_{2(g)} + O_2 \longrightarrow H_2O_{(l)}$ Δ H= - ٢٨٦ كيلو جول

$H_{2(g)} + O_2 \longrightarrow H_2O_{(g)}$ Δ H= - ٢٤٢ كيلو جول

الحل:

المطلوب تحول $H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ لذا نعكس المعادلة الأولى و Δ H لها ونجمعها مع المعادلة الثانية.

$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2 + O_{2(g)}$ Δ H= + ٢٨٦ كيلو جول

$H_{2(g)} + O_2 \longrightarrow H_2O_{(g)}$ Δ H= - ٢٤٢ كيلو جول

$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ Δ H = + ٤٤ كيلو جول

المجموعة:

هي مفهوم يطلق على مادة أو أكثر تشغل حيزاً محدداً من الكون تعاني تغيراً فيزيائياً أو كميائياً.

دالة الحالة:

هي وصف الخواص لمجموعة في ظروف محددة لا يعتمد على تاريخ المجموعة أي ما سبق أن طرأ عليها من تغيرات أوصلتها إلى الحالة النهائية

التي هي عليها، وتعتبر انثالبية أي مادة مثالاً لدالة الحالة، فعند انتقال المجموعة من حالتها الأولية إلى حالتها النهائية بسبب حصول تفاعل كيميائي مثلاً فإن التغير في دالة الحالة يعتمد فقط على قيمة هذه الدالة في الحالتين الأولية والنهائية، ولا يعتمد على الطريق الذي سلكته المجموعة للوصول إلى الحالة النهائية.

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -٢٨٦$$

مثال (١):

عند تكوين مول واحد من سائل الماء من عناصره الأولية فإن تغيير الانثالبية ٢٨٦ كيلو جول = الفرق بين انثالبية الماء وانثالبية العناصر المكونة له والذي يكون محدداً مهما كانت الطرق المستعملة لتحضير الماء (بالحرق أو بالشرارة الكهربائية) ومهما كان مصدر الحصول على H_2, O_2.

مثال (٢):

عند ارتفاع درجة الحرارة لمادة ما ١٠ْم قد يحصل من إضافة طاقة كهربائية أو شمسية أو ميكانيكية أو كيميائية فالنتيجة واحدة هي أن درجة الحرارة ارتفعت ١٠ درجات مهما كان نوع الطاقة المستعملة (فهي دالة للحالة) ومن أمثلتها (الضغط والحجم الانثروبي).

أنواع التغير الانثالبي ΔH:

١- انثالبية التكوين ΔH_f: وهي التغير في الانثالبية المصاحب لتكوين مول واحد من مركب من عناصره الأولية.

٢- انثالبية التكوين القياسية ΔH^0_f: وهي التغير في الانثالبية المصاحب لتكوين مول واحد من مركب من عناصره الأولية في ظروف قياسية.

ملاحظات:

(أ) تم الاتفاق عالمياً على أن تكون قيم انثالبي التكوين القياسي للعنصر الحر = صفر على أن يكون في حالته الاعتيادية المستقرة.

(ب) إذا كان للعنصر عدة صور فإن الصورة الأكثر استقراراً (وهي الأقل طاقة أو الأكثر ثباتاً) فتكون قيمة ΔH^0_f لها = صفر. ومن المعلوم أن الكرافيت أثبت من الماس، والكبريت المعيني أثبت من الكبريت المنشوري، لذا فإن ΔH^0_f للكرافيت = صفر، وللكبريت المعيني = صفر.

(ج) حرارة التفاعل = ΔH^0_f لمول واحد من المركب الناتج من تفاعل عناصره الأولية بصورها الأكثر استقراراً إذا كان لها صور.

١- حرارة (انثالبية) الاحتراق ΔH_c:

هي التغير في الانثالبية (الحرارة) المصاحبة لإحراق مول واحد من المادة مع كمية كافية من الأوكسجين.

أهميتها:

١- إيجاد ΔH^0_f لأي مادة والتي لا يمكن إيجادها من عناصرها الأولية.

٢- معرفة القيمة الحرارية لكثير من المواد الغذائية والوقودية.

٢-حرارة (انثالبية) الاحتراق القياسية ΔH^0_c :

وهي التغير في الانثالبية المنبعث من التفاعل الكلي لمول واحد من المادة مع كمية كافية من الأوكسجين في ظروف قياسية.

مثال (١):

احسب:

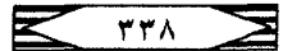
١- حرارة الاحتراق القياسية للحديد.

٢- حرارة التكوين القياسية لأوكسيد الحديديك من انثالبية التفاعل التالي:

ΔH^0= -١٦٤٤ كيلو جول.

الحل:

١- يجب الحصول على مول واحد من الحديد.



٢-يجب الحصول على مول واحد من Fe_2O_3

ΔH^0_e Fe = $\frac{-١٦٤٤}{٤}$ = - ٤١١ كيلو جول/مول نقسم على ٤

$$Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$$

ΔH^0_f FeO_3 = $\frac{-١٦٤٤}{٢}$ = - ٨٢٢ كيلو جول/مول نقسم على ٢

$$2Fe + 3/2O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$$

مثال (٢):

علل: للتفاعل الآتي:

$$C_{gra} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

تحت نفس الظروف تكون القيمة العددية لحرارة التفاعل هي نفسها لكل من: (١) حرارة تكوين CO_2 ، (٢) حرارة احتراق الكرافيت.

الحل:

(١) ⊖ حرارة هذا التفاعل تصاحب تكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الأولية في صورتها المستقرة (الثابتة)

∴ يمكن اعتبارها حرارة التكوين CO_2

(٢) ∴ حرارة هذا التفاعل تصاحب احتراق مول واحد من الكرافيت احتراقاً تاماً في الأوكسجين.

∴ يمكن اعتبارها حرارة احتراق الكرافيت أيضاً.

٣- حرارة (انثالبية) التفاعل القياسية Δ **H0r**:

وهي التغيير الحراري المصاحب للتفاعل ويمثل الفرق بين مجموع انثالبيات التكوين القياسية للنواتج ومجموع انثالبيات التكوين القياسية للمتفاعلات.

طرق قياس حرارة التفاعل:

١-بالطريقة المباشرة: باستعمال المسعر الحراري.

٢-بالطرق غير المباشرة: وهي:

أ- باستعمال جداول الانثالبيات.

ب-من قوانين الكيمياء الحرارية.

ج-من طاقات الأواصر.

أ- طريقة جداول الانثالبيات:

باستعمال القانون:

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_f للنواتج مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات.

١- ΔH_e = ΔH_r إذا كان التفاعل من نوع احتراق لمول واحد من المادة المحترقة في كمية وافية من الأوكسجين.

٢-إن نواتج تفاعلات الاحتراق التام للمركبات العضوية المتكونة من (H, C) أو من (O, H, C) هي CO_2 وسائل الماء.

مثال (١):

احسب انثالبية الاحتراق القياسية ΔH^0_e لغاز الإيثان C_2H_6 إذا علمت أن انثالبية التكوين القياسية مقدرة (كيلو جول ١مول) للإيثان = -٨٤,٦٧

ولـ CO_2 = -٣٩٣,٥ ولـ H_2O = -٢٨٥,٨ .

الحل:

نكتب معادلة الاحتراق المتوازنة

$$C_2H_6 + 7/2\ O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

٨٤,٦٧   ٢/٧× صفر   ٢×٣٩٣,٥   ٣×٢٨٥,٨-

∴ ΔH^0_e = ΔH^0_r لأن التفاعل احتراق مول واحد

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_f لنواتج مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات

= {(٢×٣٩٣,٥-)+ ٣ × ٢٨٥,٨-} - {(-٨٤,٦٧) + صفر} = -١٥٥٩,٧٣

كيلوجول/١مول= ΔH^0_e

مثال (٢):

احسب انثالبية التكوين القياسية لكحول المثيل CH_3OH إذا علمت أن حرارة احتراق الكحول = -٧٢٦,٥ كيلوجول ١مول وأن ΔH^0_f]لـ CO_2 = -٣٩٣,٥ و لـ H_2O = -٢٨٥,٨] كيلوجول/مول.

الحل:

نوازن المعادلة $\Delta H^0_e = \Delta H^0_r$ لأن المحترق مول واحد.

$$CH_3OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

س صفر -٣٩٣,٥ -٢×٢٨٥,٨

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_f للنواتج مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات

-٧٢٦,٥ = { - ٢٨٥,٨ × ٢ + (-٣٩٣,٥)} { صفر + س}

∴ س = - ٢٣٨,٦ كيلوجول/مول ΔH^0_f للكحول.

مثال (٣):

وجد أن انثالبية التفاعل القياسية للتفاعل الآتي:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

تساوي ٩٢,٤ كيلوجول، احسب انثالبية التكوين القياسية لغاز الأمونيا.

الحل:

الطريقة الأولى:

Θ انثالبية التكوين تصاحب مول واحد من المركب من عناصره الأولية، لذلك نقسم على ٢ فنحصل على:

ΔH^0_f للأمونيا = - ٩٢,٤/٢ = -٤٦,٢ كيلوجول /أمونيا

$$N_2 + 3/2H_2 \longrightarrow NH_3$$

الطريقة الثانية:

باستعمال طريقة جداول الانثالبيات:

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

ΔH^0_r = مجموع للمتفاعلات ΔH^0_f ٢س صفر صفر

مثال (٤):

احسب حرارة التفاعل الآتي:

$$C_2H_5OH_{(l)} + O_{2(g)} \longrightarrow CH_3CHO_4 + H_2O_{(l)}$$

ΔH^0= -١٣٦٧ كيلوجول:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

مستفيداً من المعلومات الآتية: ΔH^0_f لـ CO_2 = -٢٨٦ .

ولـ CH_3CHO = ١٩٤ كيلوجول/مول.

الحل:

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

س صفر×٣ -٣٩٣,٥×٢ -٢٨٦×٣

-١٣٦٧ = (-٢٨٦×٣) + (-٣٩٣,٥×٢) {(صفر + س)}

∴ س = -٢٧٨ كيلوجول ١مول ΔH^0_r لـ C_2H_5OH والتي تستعمل في المعادلة الأولى لحساب حرارة التفاعل لها.

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_f للنواتج مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات

$$C_2H_5POH + O_2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

-٢٧٨ صفر -١٩٤ -٢٨٦

ΔH^0_r = {-٢٨٦ + (-١٩٤)} {صفر + (-٢٧٨)} = -٢٠٢ كيلوجول

مثال (٥):

احسب ΔH^0_f لسائل CS_2 من المعادلات الآتية:

$$CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow CO_2 + 2SO_{2(g)}$$

$$C_{\text{كرافيت}} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

$$S_{\text{معيني}} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$$

بدرجة حرارية معينة علماً إن انثالبيات الاحتراق كانت على التوالي (-١٠٧٣,٥ و ٣٩٣,٥ و ٢٩٦,١) كيلوجول ١مول.

الحل:

نستعمل المعادلة الأولى الحاوية على CS_2 ΔH^0_c = -١٠٧٣,٥

$$CS_2 + 3O_2 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2$$

س صفر -٣٩٣,٥ -٢٩٦,١×٢

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_r نواتج مجموع ΔH^0_r متفاعلات

-١٠٧٣,٥ = {-٢٩٦,١ × ٢ + (-٣٩٣,٥)} {صفر + س}

س = ٧٨,٨ كيلوجول ١مول ΔH^0_f لـ CS_2.

نلاحظ أن ΔH^0_c = ΔH^0_r لأن المحترق مول واحد.

مثال (٦):

جد انثالبية التكوين القياسية لأوكسيد الحديديك:

ΔH^0 = + ٣٣٥٢ كيلوجول $2Al_2O_{3(g)} \longrightarrow 4Al_{(s)} + 2O_{2(g)}$

ΔH^0 = + ٨٥٣ كيلوجول $2Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \longrightarrow 2Fe_{(s)} + Al_2O_{3(s)}$

الحل:

نحسب ΔH^0_f لـ Al_2O_3 من المعادلة الأولى بالقسمة على ٢ للحصول على مول واحد منه، ونعكس المعادلة أيضاً كي ينتج مول واحد من تفاعل عناصره الأولية، كما يمكن الحصول على ΔH^0_f لـ Al_2O_3 باستعمال طريقة جداول الانثالبيات على المعادلة الأولى فنحصل على نفس النتيجة:

٣٣٥٢/٢ = -١٦٧٦ كيلوجول/مول، ΔH^0_f لـ Al_2O_3

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_f للنواتج مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

صفر×٢ س صفر×٢ -١٦٧٦

-٨٥٣ = {-١٦٧٦ + صفر} {س + صفر}

∴ س = -٨٢٣ كيلوجول/مول ΔH^0_f لـ Fe_2O_3

مثال (٧):

أختر من بين القوسين ما يناسب الفراغ: إذا كانت انثالبية التكوين القياسية للماء السائل = −٢٨٦ كيلوجول ١مول فإن الانثالبية القياسية للتفاعل:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O$$

مقدراً بالكيلوجول = .

(−٢٨٦، +٢٨٦، −٥٧٢، +٥٧٢، −١٤٣، +١٤٣)

الحل:

ΔH^0_r = مجموع ΔH^0_f للنواتج مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

صفر صفر −٢٨٦×٢

= −٢٨٦×٢ صفر = −٥٧٢ كيلوجول

ب- من قوانين الكيمياء الحرارية:

١ - قانون لابلاس:

إن كمية الحرارة الممتصة لتفكك مركب إلى عناصره الأولية تكون مساوية لكمية الحرارة المنبعثة عند تكوينه من تلك العناصر تحت نفس الظروف، أو بمعنى آخر إن حرارة تفكك مركب تساوي حرارة تكوينه ولكن بعكس الإشارة، مثل:

حرارة تفكك HCl $\Delta H = +$ ٩٢,٣ كيلوجول.مول$^{-1}$

$$HCl_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

حرارة تكوين HCl $\Delta H = -$ ٩٢,٣ كيلوجول.مول$^{-1}$

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow HCl_{(g)}$$

٢ - قانون هيس:

إن الحرارة المنبعثة أو الممتصة في أي تفاعل كيميائي هي قيمة ثابتة في ظروف التفاعل الثابتة ولا تعتمد على عدد الخطوات التي يتم سلوكها للوصول إلى الناتج.

ΔH للخطوة المباشرة = مجموع ΔH للخطوات غير المباشرة.

ع مباشر

$A \longrightarrow B$ $\quad$ $A \rightarrow B \rightarrow C$ $\quad$ ع = ص + س

$B \longrightarrow C$

س ص

غير مباشر

مثال (١):

احسب انثالبية تكوين CO من انثالبيات التفاعلات الآتية:

ΔH_I = -٢٨٣ كيلوجول

$$CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

ΔH_{II} = -٣٩٣,٥ كيلوجول

$$C_{gra} + O_2 \longrightarrow CO_2$$

الحل:

الطريقة الأولى:

ΔH للخطوة المباشرة = مجموع ΔH للخطوات غير المباشرة

بطريقة قانون هيس: -٣٩٣,٥ = -٢٨٣ + س

∴ س = -٣٩٣,٥ + ٢٨٣ = -١١٠,٥ كيلوجول.مول$^{-1}$

الطريقة الثانية:

ΔH_r=مجموع ΔH_f للنواتج مجموع ΔH_f للمتفاعلات (جداول الانثالبيات)

$$CO + O_2 \longrightarrow CO_2$$

س صفر -٣٩٣,٥

-٢٨٣ = (-٣٩٣,٥) (صفر + س)

∴ س = -١١٠,٥كيلوجول.مول ΔH^0_f لـ CO

الطريقة الثالثة:

Δ H= -١١٠,٥ بطرح معادلة (١) من معادلة (٢) ٣٩٣,٥

$$C_{gra} + O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$CO + O_2 \longrightarrow CO_2$$

الطريقة الرابعة:

المطلوب إيجاد انثالبية التفاعل Δ H = +٢٨٣ كيلوجول

$$CO + O_2 \longrightarrow CO_2$$

طريقة المطلوب Δ H= -٣٩٣,٥ كيلوجول

$$C_{gra} + O_2 \longrightarrow CO_2$$

لذا نعكس المعادلة الأولى ونجمعها مع الثانية فنحصل على:

Δ H = -١١٠,٥ كيلوجول/مول$^{-١}$

مثال (٢):

في ضوء قانون هيس ومن المعادلات الآتية: احسب ΔH^0_f لـ SnO

ΔH^0_r = -٥٨١ كيلوجول

$$Sn_{(s)} + O_2 \longrightarrow SnO_{2(s)}$$

ΔH^0_r = -٥٩٠ كيلوجول

$$2SnO_{(s)} + O_{2(s)} \longrightarrow 2SnO_2$$

الحل:

نقسم المعادلة الثانية على ٢ للحصول على مول واحد:

$$Sn \xrightarrow{+1/2\ O_2} SnO \xrightarrow{+1/2\ O_2} SnO_2$$

-٥٩٠/٢

Δ Hللخطوة المباشرة = مجموع Δ H للخطوات غير المباشرة.

-٥٨١ = -٢٩٥ + س

∴ س = -٢٨٦ كيلوجول/مول

مثال (٣):

احسب انثالبية تكوين الميثان CH_4 مستعيناً بما يلي:

$C_{gra} + O_2 \longrightarrow CO_2$ ΔH = -٣٩٣,٥ كيلوجول

$H_{2(g)} + O_2 \longrightarrow H_2O$ ΔH = - ٢٨٥,٩ كيلوجول

الحل:

$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O$ ΔH= -٨٩٠,٤ كيلوجول

الطريقة الأولى:

المطلوب ΔH للتفاعل $C_{gra} + 2H_2 \longrightarrow CH_4$ لذا نضرب المعادلة الثانية في ٢ ونعكس الثالثة ونجمعها مع الأولى:

الأولى $C_{gra} + O_2 \longrightarrow CO_2$ ΔH = -٣٩٣,٥ كيلوجول

الثانية $H_{2(g)} + O_2 \longrightarrow H_2O$ ΔH= - ٢٨٥,٩ كيلوجول

معكوس الثالثة $CO_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_4 + 2O_2$ بالجمع

يتكون مول واحد من عناصره الأولية ∴ ΔH^0_f للميثان

$C_{gra} + 2H_2 \longrightarrow CO_2 \longrightarrow CH_4$ ΔH= - ٧٤,٩ كيلوجول

الطريقة الثانية:

بطريقة جداول الانثالبيات:

ΔH_r = مجموع ΔH^0_f للنواتج مجموع ΔH^0_f للمتفاعلات

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

س صفر -٣٩٣,٥ -٢×٢٨٥,٩

-٨٩٠,٤ = {-٢×٢٨٥,٩+(-٣٩٣,٥)} {صفر + س}

∴ س = -٧٤,٩ كيلوجول. مول$^{-1}$ ΔH^0_f لـ CH_4

ج- طاقة الآصرة:

وهي الطاقة اللازمة لكسرها وتكون قيمتها موجبة لأنها تحتاج إلى امتصاص حرارة أو ضوء، وهي تساوي طاقة تكوين نفس الآصرة ولكن بعكس الإشارة.

ملاحظات:

١- في الجزيئات ثنائية الذرة تعرف طاقة تكوين الآصرة على أنها: انثالبية تكوينها في الحالة الغازية من ذرات عناصرها في الحالة الغازية أيضاً، فمثلاً طاقة تكوين الآصرة التي تربط بين ذرتي البروم في جزيئة بخار البروم = انثالبية التفاعل التالي:

$Br_{(g)} + Br_{(g)} \longrightarrow Br_{2(g)}$ $\Delta H=$ -١٩٣ كيلوجول.مول$^{-1}$

بينما طاقة كسر نفس الآصرة تساوي انثالبية التفاعل التالي:

$Br_{2(g)} \longrightarrow Br_{(g)} + Br_{(g)}$ $\Delta H=$ +١٩٣ كيلوجول.مول$^{-1}$

٢- في الجزيئات متعددة الذرات تكون النتائج التي يمكن الحصول عليها باستخدام قيم طاقات الأواصر تقريبية، لأنه اعتبرت قيمة الطاقة اللازمة لكسر آصرة معينة في أي مركب كانت فيه هذه الآصرة متساوية القيمة بغض النظر عن طبيعة هذا المركب، فمثلاً طاقة كسر آصرة O-H في الماء H-O-H أو الكحول CH_3O-H تفترض ثابتة القيمة في كافة الحسابات لذلك تكون النتائج التي يتم الحصول عليها من قيم طاقات الأواصر تقريبية.

٣- قيم طاقات الأواصر تعرف للمركبات والعناصر في حالاتها الغازية، لذلك يتطلب معرفة حرارة تبخير السوائل وحرارة تسامي الصلب $\Delta H \oplus$ اللتان تصنفان مع طاقات الأواصر المكسورة (امتصاص حرارة).

٤- نستعين بالميزان الحراري:

ΔH_r=مجموع طاقات الأواصر المتكونة+مجموع طاقات الأواصر المكسورة.

حيث $\Delta H_r = \Delta H_f$ لمول واحد من الناتج من عناصره الأولية.

مثال (١):

للتفاعل الغازي الآتي: $2HCl \longrightarrow H_2 + Cl_2$ استعن بقيم طاقات الأواصر مقدرة (كيلوجول/مول)، {(Cl-Cl) = ٢٤٣، (H-H) = ٤٣٦، (H-Cl) = ٤٣٢}

احسب: (١) انثالبية التفاعل القياسية، (٢) انثالبية تكوين HCl القياسية.

الحل:

$$2H\text{-}Cl \longrightarrow H\text{-}H + Cl\text{-}Cl$$

(١) طاقات الأواصر المتكونة (-): H–H = -٤٣٦

Cl-Cl= -٢٤٣

-٦٧٩

طاقات الأواصر المكسورة (+): ٢× (H-Cl) = ٢× ٤٣٢

+٨٦٤

ΔH_r=مجموع طاقات الأواصر المتكونة+مجموع طاقات الأواصر المكسورة.

= -٦٧٩ + ٨٦٤ = +١٨٥ كيلوجول.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl$$

(٢) الطريقة الأولى:

نعكس المعادلة ونقسمها على ٢

لـ HCl = -٩٢,٥ كيلوجول.مول$^{-1}$

الطريقة الثانية:

$2HCl \longrightarrow H_2 + Cl_2$ ΔH^0_r = $\frac{-١٨٥}{٢}$ = -٩٥,٢ كيلوجول.مول$^{-1}$

صفر صفر ٢س

ΔH_r = مجموع ΔH_fنواتج   مجموع ΔH_fمتفاعلات

+١٨٥ = صفر   ٢س

∴ س = -٩٢,٥ كيلوجول.مول^-١

مثال (٢):

احسب انثالبية التفاعل الآتي:

$$C_2H_4 + HBr \longrightarrow C_2H_5Br$$

مستعيناً بعلم طاقات الأواصر(كيلوجول/١مول) {(٢=٢) ٦١٥، (C-H)٤١٥، (C-C) ٣٤٤، (H-Br) ٣٦٦}، وهل هو تفاعل باعث أم ماص.

الحل:

```
  H   H                        H   H
  |   |                        |   |
H - C = C - H + H - Br  ──►  H - C - C - H
                               |   |
                               H   Br
```

الأواصر المتكونة (-)		الأواصر المكسورة (+)	
C-H	-٤١٥	C = C	٦١٥
C-C	-٣٤٤	H-Br	٣٦٦
C-Br	-٢٦٦	المجموع	٩٨١
المجموع	-٩٨٥		

$\forall H_r$=مجموع طاقات الأواصر المتكونة +مجموع طاقات الأواصر المكسورة.

مثال (٣):

احسب انثالبية (حرارة التكوين) القياسية لكحول الأثيل من قيم طاقات الأواصر (كيلوجول/مول):

ΔH لتسامي الكرافيت = ٧١٩ (C-H) ٤١٥، (C-O) ٣٥٠، (O-H) ٤٦٣، (C-C) ٣٤٤، (H-H) ٤٣٦، (O=O) ٤٩٥.

الحل:

$$2C_{(g)} + 3H\quad H + O = O \longrightarrow H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-H$$

طاقات الأواصر المتكونة (−)	طاقات الأواصر المكسورة (+)
٥×(C-H) = −٤١٥×٥= −٢٠٧٥	٢× (Δ Hالتسامي)=٢×٧١٩=١٤٣٨
(C-C) = −٣٤٤.	٣ × (H-H) = ٣ × ٤٣٦ = ١٣٠٨
(C-O) = −٣٥٠.	×(O=O)= ×٤٩٥= ٢٤٧,٥.
المجموع= −٣٢٣٢	المجموع = + ٢٩٩٣,٥

$\Delta\ H^0_r$= مجموع طاقات الأواصر المتكونة+مجموع طاقات الأواصر المكسورة.

= −٣٢٣٢ + ٢٩٩٣,٥ = −٢٣٨,٥ كيلوجول/مول

مثال(٤):

احسب حرارة تبخر الماء من معادلة التفاعل الآتية:

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(g)}$$

علماً أن $\Delta\ H^0$ لهذا التفاعل (١٣٠٠٠) جول وأن طاقات الأواصر (كيلوجول/مول) لـ (C=C) ٦١٠٥، ولـ (C-C) ٣٤٤، ولـ (C-H) ٤١٥، ولـ (C-O) ٣٥٠، ولـ (O-H) ٤٦٣.

الحل:

$\Delta\ H^0_r = \frac{١٣٠٠٠}{١٠٠٠}$ = ١٣ كيلوجول.

$$H-C=C-H_{(g)} + H-O-H_{(l)} \longrightarrow H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O_{(g)}-H$$

طاقات الأواصر المتكونة	طاقات الأواصر المكسورة
×٥ (C-H) = -٤١٥	٤ (C-H)
(C-C) = -٣٤٤	(C=C) = ٦١٥
(C-O) = -٣٥٠	٢ × (O-H) = ٢× ٤٦٣ = ٩٢٦
(O-H) = -٤٣٦	ΔH التبخر = س
المجموع = -١٥٧٢	المجموع = ١٥٤١ + س

ΔH^0_r= مجموع طاقات الأواصر المتكونة+مجموع طاقات الأواصر المكسورة.

١٣ = -١٥٧٢ + ١٥٤١ + س ⟵ ١٣ + س

∴ س = + ٤٤ كيلوجول.١مول

= ΔHالتبخر الماء أي امتصاص ٤٤ كيلوجول.مول$^{-1}$ عند التبخر.

مثال (٥):

احسب طاقة آصرة (H-H)، ΔH^0 = -٩٢ كيلوجول

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

مستعيناً بالمعادلة وبقيم طاقات الأواصر (كيلوجول.مول$^{-1}$) لـ (N≡N) ٩٤٦ ولـ(N-H) ٣٩١.

الحل:

$$N \equiv N + 3H - H \longrightarrow 2\,\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}} - H$$

طاقات الأواصر المتكونة	طاقات الأواصر المكسورة
×٦ (N-H) =٦× ٣٩١	(N≡N) ٩٤٦
	×٣ (H-H) = ٣س
المجموع =-٢٣٤٦	المجموع = ٩٤٦+ ٣س

ΔH^0_r= مجموع طاقات الأواصر المتكونة+مجموع طاقات الأواصر المكسورة.

ΔH^0_r = −٩٢ كيلوجول

−٩٢ = −٢٣٤٦ + (٩٤٦ + ٣س)

∴ س= + ٤٤ كيلوجول.١مول طاقة آصرة (H-H)

مثال (٦):

احسب طاقة آصرة (O-H) من: ΔH = −٢٨٦ كيلوجول

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

علماً أن طاقة آصرة (O=O)، (H-H) = ΔH + ٤٤ كيلوجول

$$H_2O_{2(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$

٤٩٨، ٤٣٦ كيلوجول.مول[1] على التوالي.

الحل:

قيم طاقات الأواصر تحسب للمركبات والعناصر في حالاتها الغازية لذلك نجمع المعادلتين:

$H_2 + O_2 \longrightarrow$ [illegible] ΔH = [illegible]

$H_2O_{2(l)} \longrightarrow$ [illegible] ΔH = [illegible]

[illegible]

[illegible] + O=O $\longrightarrow$ H-OH$_{(g)}$

طاقات الأواصر المتكونة	طاقات الأواصر المكسورة (+)
٢× (O-H) = −٢س	(H-H) = ٤٣٦
	× (O=O) = × ٤٩٨ = ٢٤٩
المجموع = −٢س	المجموع = +٦٨٥

ΔH^0_r= مجموع طاقات الأواصر المتكونة+مجموع طاقات الأواصر المكسورة.

−١٤٢ = −٢س + ٦٨٥ ⟵ ٢س= ٩٢٧

∴ س = - ٤٦٣,٥ كيلوجول. ١مول طاقة آصرة (O-H)

الانتروبي "الانتروبية S ":

وهي دالة للحالة تمثل صفة اللاإنتظام أو العشوائية للمجموعة.

وتميل المجموعات بصورة عامة للتحول تلقائياً من حالة اللاانتظام إلى حالة الانتظام "باتجاه زيادة الانتروبية".

تغير الانتروبي ΔS = مجموع S النواتج (الحالة النهائية) مجموع S المتفاعلات (الحالة الأولية)

١- إذا كان لا انتظام النواتج أكبر من انتظام المتفاعلات فإنΔ Sستكون موجبة فستنتقل المجموعة من الانتظام إلى اللاانتظام "زيادة في الانتروبية".

٢- إذا كان لا انتظام النواتج أصغر من انتظام المتفاعلات فإن ΔS ستكون سالبة فستنتقل المجموعة من اللاانتظام إلى الانتظام "نقصان في الانتروبية".

٣- عند تحول الصلب إلى سائل ثم إلى غاز تزداد الانتروبية فتكون ΔS (+) بسبب تحول المجموعة من الانتظام إلى اللاانتظام.

٤- عند تحول الغاز إلى سائل ثم إلى صلب تقل الانتروبية فتكون ΔS(-) بسبب تحول المجموعة من اللاانتظام إلى الانتظام.

٥- عند تحول الصلب إلى الغاز دون المرور بالحالة السائلة (التسامي) تزداد الانتروبية فتكون ΔS (+) بسبب تحول المجموعة من الانتظام إلى اللاانتظام.

٦- عند ذوبان صلب (كالملح) في سائل كالماء تزداد الانتروبية ΔS (+) (من الانتظام إلى اللاانتظام) مثل:

$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

٧- عند زيادة عدد مولات الناتج بثبوت الحالة الفيزيائية تزداد الانتروبية ΔS (+) (من الانتظام إلى اللاانتظام)، مثل:

$$N_2O_{4(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

٨- عند نقصان عدد مولات الناتج بثبوت الحالة الفيزيائية تقل الانتروبية ΔS (−) (من اللاانتظام إلى الانتظام) مثل:

$$2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$$

٩- عند زيادة درجة الحرارة (بالتسخين) تزداد الانتروبية ΔS (+) وبالعكس فإن خفض درجة الحرارة (بالتبريد) تقل الانتروبية ΔS (−).

القوة المسيرة للتفاعلات الكيميائية:

١- إن معرفة ΔH تدلنا ما إذا كان التفاعل أو التغير باعثاً أم ماصاً للحرارة ولا تعرفنا ما إذا كان التغير أو التفاعل سيحصل تلقائياً أم لا، فهناك تغيرات ماصة للحرارة ولكنها تحصل تلقائياً مثل تبخر الماء أو ذوبان بعض الأملاح في الماء.

٢- كقاعدة عامة تكون نواتج العمليات الفيزيائية والكيميائية في أعلى حالة مسموحة من اللاإنتظام وفي أقل مستوى للطاقة.

٣- بصورة عامة إن جميع التغيرات الفيزيائية والكيميائية التي تحصل تلقائياً تؤدي إلى حصول تغير نسبي في انتظام توزيع الجزيئات أو الذرات أو الأيونات في المجموعة (أو النظام) بالإضافة إلى التغير في الانثالبية.

٤- يتضح إن هناك عاملين مسيرين للعمليات التلقائية في الطبيعة، فالانثالبية ليست هي العامل المسير للتفاعل ولا الانتروبية لوحدها بل كلاهما يعملان سوية ليحددا اتجاه العمليات في الطبيعة وبضمنها التفاعلات الكيميائية ومحصلة هذين العاملين يدعى الطاقة الحرة لكبس G أي أن $G = H - T.S$ وأن $\Delta G = G_I - G_{II}$.

الطاقة الحرة G : هي القوة المسيرة للعمليات الطبيعية (التلقائية) وهي دالة للحالة تمثل محصلة عاملين هما الانثالبية والانتروبية.

(أ) إذا كانت قيمة ΔG موجبة (+) فإن G نواتج > G متفاعلات، لذلك يكون التغير أو التفاعل لا تلقائي.

(ب) إذا كانت قيمة ΔG سالبة (-) فإن G نواتج < G متفاعلات، لذلك يكون التغير أو التفاعل تلقائي (طبيعي).

(ج) إذا كانت قيمة ΔG صفر (٠) فإن G نواتج = G متفاعلات، لذلك يكون التغير أو التفاعل في حالة توازن.

معادلة كبس:

هي علاقة تربط التغير في الطاقة الحرة ΔG مع التغير في الانثالبية ΔH والتغير في الانتروبية ΔS في درجة الحرارة المطلقة الثابتة T، حيث T = (+٢٧٣م°).

$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ أو $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T.\Delta S^{\circ}$

أو $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$.

التغير في الطاقة الحرة = التغير في الانثالبية - درجة الحرارة المطلقة × التغير في الانتروبية.

حالات التعرف على تلقائية التفاعل أو عدم تلقائيته:

في ضوء علاقة كبس هناك أربع حالات هي:

١- إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة ΔH(+) ومستوى الانتروبية واطئ ΔS(-) فإن: ΔG ستكون (+) فيكون التفاعل لا تلقائي دائماً وفي جميع درجات الحرارة (أي أن الحرارة لا تؤثر):

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

(+)   (+)   (+)



٢- إذا كان التفاعل باعثاً للحرارة ΔH (-) ومستوى الانتروبية عالي ΔS (+) فإن:

$$S\Delta.T \quad H\Delta = G\Delta$$

$$(-) \qquad (-) \qquad (-)$$

٣- إذا كانت ΔH (+) و ΔS (+) (الانتقال من الانتظام إلى اللاإنتظام) فهناك احتمالين:

(أ) إذا كانت ΔH > من $T.\Delta S$ المطلقة فإن ΔG ستكون (+) فيكون التفاعل لا تلقائي، ولكن عند التسخين ستزداد القيمة المطلقة لـــ T. ΔS فتصبح > ΔH فتصبح ΔG (-) ويصبح التفاعل تلقائي (يحصل في الطبيعة)، فالحرارة تؤثر في هذه الحالة، حيث أن التسخين يحول التفاعل من لا تلقائي إلى تلقائي.

(ب) إذا كانت ΔH < من $T.\Delta S$ المطلقة فإن ΔG ستكون (-) فيكون التفاعل تلقائي، والتبريد يقلل من القيمة المطلقة لـــ $T.\Delta S$ حتى تصبح > ΔH فتصبح ΔG (+) ويصبح التفاعل لا تلقائي.

$$S\Delta.T \quad H\Delta = G\Delta$$

$$(-) \qquad (+) \qquad (-)$$

٤- إذا كانت ΔH (-) و ΔS (-) (الانتقال من اللاإنتظام إلى الانتظام) فهناك احتمالين:

(أ) إذا كانت ΔH المطلقة > من $T.\Delta S$ فإن ΔG ستكون (-) فيكون التفاعل تلقائي، ولكن عند التسخين ستزداد قيمة $T.\Delta S$ فتصبح > ΔH فتصبح ΔG (+) ويصبح التفاعل لا تلقائي.

(ب) إذا كانت ΔH المطلقة < من $T.\Delta S$ فإن ΔG ستكون (+) فيكون التفاعل لا تلقائي، ولكن عند التبريد ستقل قيمة $T.\Delta S$

فتصبح > ΔHفتصبح ΔG (−) ويصبح التفاعل تلقائي يحصل في الطبيعة، فالحرارة تؤثر في هذه الحالة، حيث أن التبريد يحول التفاعل من لا تلقائي (غير تلقائي) إلى تفاعل تلقائي.

$$\Delta G = \Delta H \quad T.\Delta S$$

$$(-) \quad (-) > (+)$$

$$\Delta G = \Delta H \quad T.\Delta S$$

$$(+) \quad (-) < (+)$$

سؤال (١):

متى يصبح التفاعل الماص للحرارة تلقائياً؟ وضح ذلك في ضوء علاقة كبس.

الجواب:

يصبح التفاعل الماص للحرارة تلقائياً عندما يكون . ΔS (+) وبشرط أن تكون القيمة المطلقة لـــ $T.\Delta S$ > ΔHكي تكون:

$$\Delta G = \Delta H \quad T.\Delta S$$

$$(-) \quad (+) < - (+)$$

سؤال (٢):

تحول الماء من سائل إلى بخار عملية تلقائية، ماذا تتوقع أن تكون إشارة ΔG و ΔH و ΔS لهذا التحول؟

الجواب:

ΔG (−) لأن التحول تلقائي، وبما أن التحول من سائل الماء إلى بخار يكون مصحوب بامتصاص حرارة.

∴ ΔH (+) كما أن هذا التحول يصاحبه زيادة الانتروبية (التحول من الانتظام إلى اللاإنتظام عند التبخر).

∴ ΔS (+).

مثال:

ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

وذلك عند درجة حرارة ٢٧ْم مرة وعند درجة حرارة ٩٢٧ْم مرة أخرى، ثم بين في أي الحالتين يكون التفاعل تلقائياً وما أهمية هذا الاستنتاج؟ علماً أن التغير في الانثالبية ١٦١ كيلوجول/مول وفي الانتروبية ٠,١٨ كيلوجول/مول. مطلقة؟.

الحل:

في درجة حرارة ٢٧ْم:

T = ٢٧ + ٢٧٣ = ٣٠٠ْم

$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ = ١٦١ − (٣٠٠)(٠,١٨) = +١٠٧ كيلوجول

∴ التفاعل لا تلقائي لأن ΔG (+).

في درجة حرارة ٩٢٧ْم: T = ٩٢٧ + ٢٧٣ = ١٢٠٠ْم

$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ = ١٦١ − (١٢٠٠)(٠,١٨) = −٥٥ كيلوجول

∴ التفاعل تلقائي لأن ΔG (−).

أهمية هذا الاستنتاج:

للتعرف على درجة الحرارة التي يجب تثبيتها في الأفران الصناعية عند تحويل $CaCO_3$ إلى CaO (كلس حي).

الطاقة الحرة القياسية للتكوين ΔG_f:

هي التغير في الطاقة الحرة القياسية عندما يتكون مول واحد من مركب من عناصره الأولية في الظروف القياسية ΔG°: هي الفرق بين مجموع الطاقات الحرة القياسية لتكوين النواتج ومجموع الطاقات الحرة لتكوين المتفاعلات.

ΔG° أو ΔG°_{r} = مجموع $\Delta G^{\circ}f$ للنواتج   مجموع $\Delta G^{\circ}f$ للمتفاعلات.

مثال:

احسب ΔG° للتفاعل الغازي الآتي: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ إذا علمت أن أن $\Delta G^{\circ}f$ بالكيلوجول/مول لـ NO_2 = ٥١,٨٤ و لـ NO = ٨٦,٦٩ مبيناً هل أن التفاعل تلقائي أم لا تلقائي ولماذا؟.

الحل:

ΔG° = مجموع $\Delta G^{\circ}f$ للنواتج   مجموع $\Delta G^{\circ}f$ للمتفاعلات.

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

= ٢ × ٥١,٨٤   ٢ × ٨٦,٦٩ = –٦٩,٧ التفاعل تلقائي لأن ΔG° (–).

الطاقة الحرة وحالة التوازن:

أ- في التغيرات الفيزيائية:

١ - عندما تقترب المجموعة (النظام) من حالة التوازن ستقترب قيمة الطاقة الحرة G إلى حدها الأدنى، وعند وصول المجموعة إلى حالة التوازن ستصبح قيمة ΔG = صفر فيكون:

ميلها للتغير في اتجاه معين = ميلها للتغير في الاتجاه المعاكس

فعند توازن سائل مع بخاره في درجة غليانه الاعتيادية فإن:

الحرارة اللازمة لتبخر كمية معينة من السائل = الحرارة المتحررة عند تكثيف نفس الكمية إلى سائل.

٢- عند التعويض عن قيمة ΔG = صفر عند التوازن في علاقة كبس:

$\Delta G = \Delta H \quad T.\Delta S$ ⇐ صفر

$= \Delta H \quad T.\Delta S \Leftarrow T.\Delta S = \Delta H$

$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ (يستعمل للأنظمة الفيزيائية المتوازنة).

حيث ΔH = حرارة التبخر بدرجة الغليان الاعتيادية (=حرارة الانصهار والتسامي).

ملاحظة:

T درجة غليان الماء (١٠٠°م أو ٣٧٣°) مطلقة، واحفظ درجة انصهار الجليد (٠°م أو ٢٧٣°مطلقة).

ب- في التغيرات الكيميائية:

١- لتفاعل غير متوازن ($\longrightarrow$):

مثل $cC + dD \longrightarrow aA + bB$ لتحويل التغير في الطاقة الحرة ΔG من ظروف غير قياسية (كأن تكون الضغوط الجزيئية للغازات في التفاعل أكثر أو أقل من ضغط جوي واحد مثلاً) إلى ΔG° في ظروف قياسية أو بالعكس، فهناك علاقة تربط التغير في الطاقة الحرة للتفاعل مع التراكيز والمتغيرات الأخرى والطاقة الحرة القياسية.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + ٢,٣٠٣ \text{ ر ط لو } \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$

(لا يجوز أن يدعى الكسر ثابت التوازن فهو حاصل التفاعل)

٢- تفاعل متوازن ($\rightleftharpoons$):

عندما يصل التفاعل أعلاه حالة التوازن:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

فإن ΔG تصبح صفر وأن حاصل التفاعل سيصبح ك فتصبح العلاقة:

صفر = ΔG° + ٢,٣٠٣ ر ط لو ك حيث أن: ك = ثابت التوازن.

ΔG°_{T} = ٢,٣٠٣ ر ط لو ك، ر= ثابت الغاز = ٨,٣ جول.مول$^{-١}$.مطلقة$^{-١}$

لذلك تقاس بالجول.

مثال (١):

احسب الطاقة الحرة القياسية لتفاعل في درجة حرارة ٢٥ْم إذا علمت أن التفاعل في حالة توازن وأن ثابت التوازن = ٦,٨ × ١٠ ٥

الحل:

ΔG° = -٢,٣٠٣ ر ط لو ك   ط = ٢٥ + ٢٧٣ = ٢٩٨ْم

= - ٢,٣٠٣ × ٨,٣ × ٢٩٨ لو٦,٨ × ١٠ ٥

= -٥٦٩٦,٢٤ (لو٦,٨ + لو١٠ ٥)

= - ٣٣٢٢٣,٣ جول.مول-١ التفاعل تلقائي.

مثال(٢):

للتفاعل الغازي الآتي: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ بدرجة ٢٥ْم وجد أن ΔG_f° (كيلوجول ١مول) لـ N_2O_4 = ٩٨,٨ ولـ NO_2 ٥١,٨ احسب: (١) الطاقة الحرة القياسية مبيناً هل أن التفاعل تلقائي أم لا . (٢) ثابت التوازن لهذا التفاعل.

الحل:

(١) ΔG° = مجموع ΔG_f° للنواتج   مجموع ΔG_f° للمتفاعلات

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

٩٨,٨   ٢×٥١,٨

٥١,٨ × ٢   ٩٨,٨ = +٤,٨ كيلوجول. التفاعل لا تلقائي لأن ΔG (+)

ΔG° = -٢,٣٠٣ ر ط لو ك. تحول إلى جول ٤,٨ × ١٠٠٠ = ٤٨٠٠ جول لأن (ر) مقاس بالجول.

٤٨٠٠ = - ٢,٣٠٣ ×٨,٣ ×٢٩٨ لو ك

∴ ك = ١٤٢

مثال (٣):

للتفاعل الغازي الآتي: $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ وجد أن الضغوط الجزيئية

عند التوازن بدرجة ٢٥ْم (٠,١) جو لغاز A_2 و (أو) جو لغاز B_2 و (١) جو لغاز AB، احسب مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG°.

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

٠,١ ٠,١ ١

ك ص = $\frac{\text{ص}^{2}_{AB}}{\text{ص}_{B2} \times \text{ص}_{A2}}$ = $\frac{١^{٢}}{٠,١ \times ٠,١}$ = $\frac{١^{٢}}{٠,٠١}$ = ١٠^٢

ΔG° = -٢,٣٠٣ ر ط لو ك

= - ٢,٣٠٣ × ٨,٣ × ٢٩٨ لو ١٠^٢

= -١١٣٩٢,٤٨ جول.

مثال (٤):

للتفاعل الغازي: $2A + B \rightleftharpoons 2C$ وجد أن قيمة ثابت التوازن بدرجة ٢٥ْم = ١٠ ^٢ احسب: ΔG°_f للمادة إذا علمت أن ΔG°_f للمادة B = +١,٤ وللمادة C = ٣,٢ كيلوجول.مول^-١.

الحل:

ΔG° = -٢,٣٠٣ ر ط لو ك

= -٢,٣٠٣ × ٨,٣ × ٢٩٨ لو ١٠ ٢

= -١١٣٩٢,٤٨جول ١١,٤ (كيلوجول/مول) لـ CO = -١٣٧ ولـ CH_3OH = -١٦٢، وأن ΔH°_f (كيلوجول١مول) لـ CO = -١١٠,٥ ولـ CH_3OH = -٢٠١ احسب ما يلي:

(١) ΔG° هل التفاعل تلقائي أم لا.

(٢) ΔH° هل التفاعل باعث أم ماص.

(٣) ΔS° وناقش الناتج.

(٤) ثابت التوازن.

الحل:

(١) ΔG° = مجموع ΔG_f° للنواتج مجموع ΔG_f° للمتفاعلات

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

-١٣٧ صفر -١٦٢

= (-١٦٢) {صفر + (١٣٧)}

= -٢٥ كيلوجول تلقائي لأن ΔG (-)

(٢) $O + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

-١١٠,٥ صفر -٢٠١

ΔH_r° = مجموع ΔH_f° للنواتج مجموع ΔH_f° للمتفاعلات

= (-٢٠١) {صفر + (-١١٠,٥)} = -٩٠,٥ كيلوجول.

التفاعل باعث لأن ΔH° (-).

(٣) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$ $T.\Delta S^\circ$

-٢٥ = -٩٠,٥ - (٢٩٨) ΔS°

ΔS° = -٠,٢٢ كيلوجول.مول$^{-1}$.مطلقة$^{-1}$

∴ ΔS°(-)، ∴ قلّت الانتروبية (بسبب الانتقال من اللاإنتظام بسبب نقصان عدد مولات الناتج بثبوت الحالة الفيزيائية)

(٤) ΔG°= -٢,٣٠٣ ر ط لو ك ⇐ -٢٥ × ١٠٠٠

= -٢,٣٠٣ × ٨,٣ × ٢٩٨ لو ك ⇐ -٢٥٠٠٠ = -٥٦٩٦,٢٤ لو ك

∴ ك = ٧,٤

المصادر

١- المصادر الأجنبية :

1- Durrant,General a.Inorganic Chemistry, London 1964.

2- Nevill, General a. Inorganic Chemistry, New York. 1999

3- Wood a.Holliday Inorganic Chemistry, London 1976.

4- Atkins, P. W.,etal, Chemistry: Principles and Applications, Longman I., New York, 1998.

5- Hart, H., Organic Chemistry, A Short Course, 8^{th}. Edition.,

6- Houghton Mifflin Company ،1991.

7- Ebbing, D.D.,and Wrighton M.S., General Chemistry, 5^{th}. Edition, Houghton Mifflin Company, London, 1996.

8- Olmsted, J .and Williams, G.M., Chemistry, Mosby, 1994.

9- Beady, J.E., General Chemistry; Principles and Structure, 5^{th}. Edition, John Wiley and sons. New York, 1990.

٢- المصادر العربية:

١-إبراهيم الزامل وآخرون، التفاعلات الكيميائية، الجزء الثاني، تونس، ١٩٨٧م .

٢-عادل جرار وآخرون، الإنسان والكيمياء، الجزء الخامس، المنظمة العربية للثقافة والعلوم، تونس، ١٩٨٨م.

٣-ك.جلادكوف، بنية الذرة، موسكو، ١٩٧٣م.

٤-د. محمد جعفر الحسناوي، الكيمياء التحليلية، الجزء الأول، وزارة الثقافة والإعلام، بغداد، ١٩٩٩م.

٥-الكيمياء العضوية: الأستاذة محاسن يوسف شرف، الطبعة الأولى. عمان. دار المسيرة، ٢٠٠١.

٦-مقدمة في الكيمياء الحيوية: د. محمود الشريدة وعرسان المنسي، الطبعة الأولى.عمان دار وائل، ١٩٩٩م

٧-الدكتور فائق حسن الآلوسي، الكيمياء العامة، وزارة التربية والتعليم، بغداد، ١٩٩٨م.

٨-د. زيدون الموسوي ،المدخل إلى علم الكيمياء، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، بغداد، ١٩٩٧م.

٩-منصور موسى، الكيمياء الفيزيائية والنووية، دار الثقافة والعلوم والبحوث، جامعة الكوفة، ١٩٩٣م.

١٠-مرتضى جليل، العناصر والجدول الدوري، حلب، ١٩٩٠م.

١١-حسنين عبد المعطي، الكيمياء التحليلية والعضوية، القاهرة، ١٩٩٣م.

الفهرس

الموضوع **الصفحة**

الفصل الأول

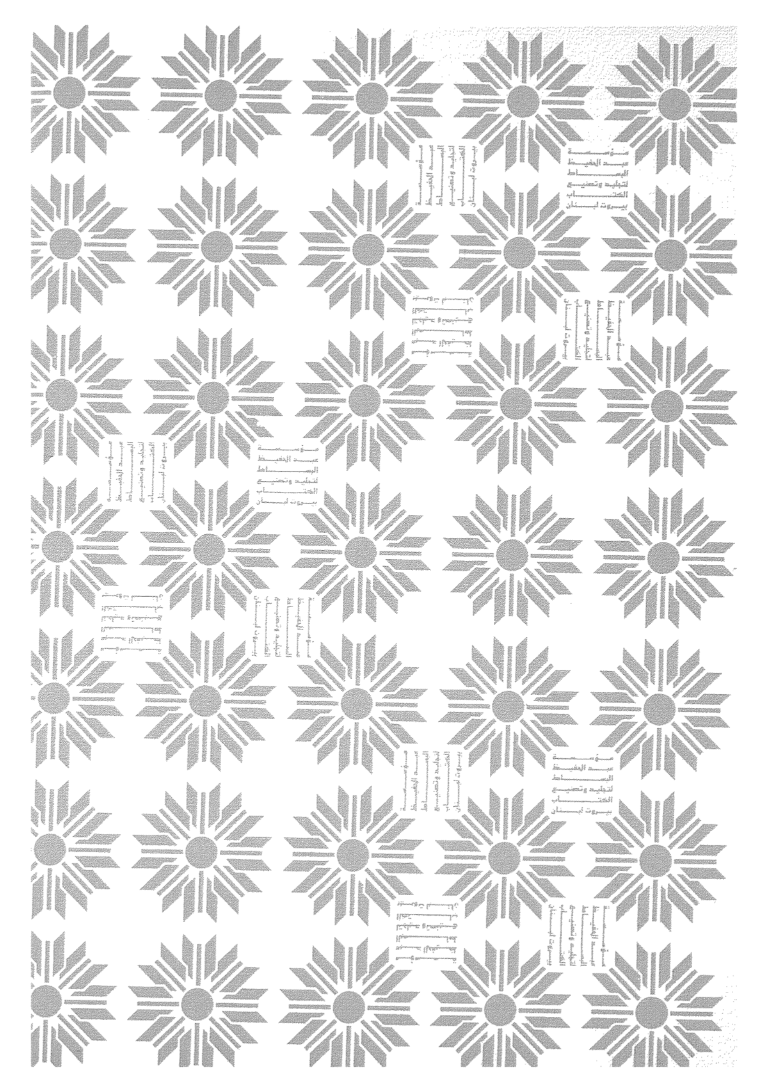
الفصل الثاني

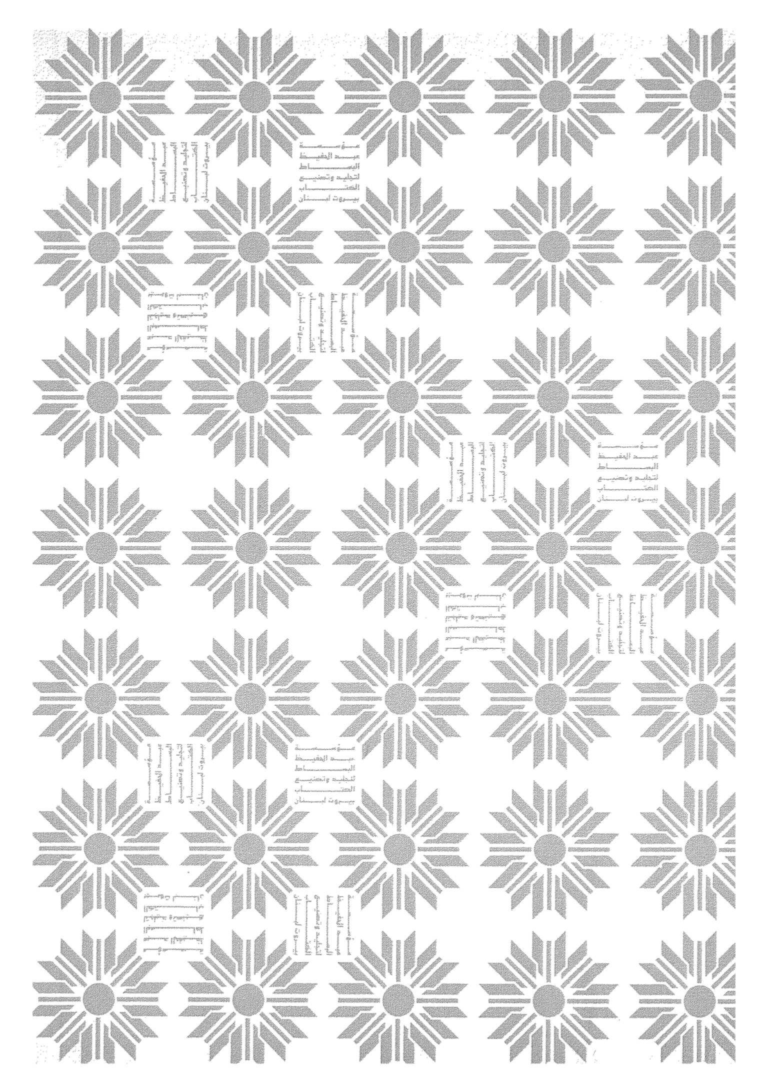
الفصل الثالث

الفصل الرابع

الفصل الخامس

الفصل السادس


مؤسسة
عبد الحفيظ
البساط
لتجليد وتصنيع
الكتاب
بيروت لبنان


مؤسسة
عبد الحفيظ
البساط
لتجليد وتصنيع
الكتاب
بيروت لبنان



الأردن المبيعات: تلفاكس: ٤٦٤٧٤٤٧ - تلفون: ٤٦٢٣٣٠٤
الإدارة: تلفون: ٥٦٥٨٢٥٣ - فاكس: ٥٦٥٨٢٥٤
الأردن - عمّان - ص. ب: ١٤١٧٨١
فلسطين الخليل: شارع عين سارة - تلفاكس: ٠٠٩٧٠/٢٢١٥٧٠٥